N° d'ordre :
122

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUELINE DE VILLEPIN

1ère THÈSE - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE DE LA LIAISON LOCALISEE.

2me THÈSE - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 4 Mai 1963, devant la Commission d'examen :

Président M. PACAULT, Professeur

Examinateurs
- M. PASCAL, Membre de l'Institut
  Professeur honoraire à la Sorbonne
- Mlle JOSIEN, Professeur à la Sorbonne
  Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Bordeaux
- M. HOARAU, Professeur
- M. LEMANCEAU, Professeur

1963

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

MM.

Doyen BRUS

Doyen Honoraire CHAINE

Professeurs Honoraires :

DAURE, *Recteur de l'Académie de Caen.*
CHAINE,
KASTLER, *Professeur à la Sorbonne.*
QUELET, *Professeur à la Sorbonne.*
PISOT, *Professeur à la Sorbonne.*
Mlle JOSIEN, *Professeur à la Sorbonne.*

Professeurs :

DANGEARD. . . . . *Botanique.*
GENEVOIS . . . . . *Chimie biologique et Physiol. vég.*
MILLOUX . . . . . *Calcul infinitésimal.*
CAU . . . . . *Physique expérimentale.*
BRUS. . . . . *Chimie.*
AVEL. . . . . *Zoologie et Physiologie animale.*
ROUSSET . . . . . *Physique générale.*
ROGER. . . . . *Mécanique rationnelle.*
WEILL . . . . . *Anatomie comparée et embryogénie.*
DUFRESNOY . . . . . *Mathématiques générales.*
LAFON. . . . . *Physiologie générale.*
BOUNHIOL. . . . . *Biologie animale.*
SERVANT . . . . . *Physique.*
CALAS . . . . . *Chimie organique.*
GAY. . . . . *Minéralogie.*
EMBERGER . . . . . *Géologie.*
PACAULT . . . . . *Chimie physique.*
SCHOELLER . . . . . *Géologie.*
DAVID . . . . . *Biologie végétale.*
COLMEZ . . . . . *Méthodes mathématiques de la Phys.*
CAMBAR . . . . . *Biologie animale.*
VIGNEAUX . . . . . *Géologie.*
PANOUSE . . . . . *Zoologie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
ARZELIES. . . . . *Physique* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
RIBEREAU-GAYON . . . . . *Oenologie et chimie agricole.*
RISS . . . . . *Mathématiques* (détaché à l'Institut Français au Maroc).
GUIZONNIER . . . . . *Physique.*
HAGET . . . . . *Zoologie expérimentale.*
DIEUZEIDE.
SEMIROT. . . . . *Astronomie.*

CHASTEL . . . . . *Physique nucléaire.*
HAGENMULLER . . . . . *Chimie minérale.*
ALLARD. . . . . *Chimie.*
CREAC'H . . . . . *Biologie animale SPCN.*
LOUDETTE . . . . . *Mécanique physique.*
PATY. . . . . *Chimie.*
BORDES . . . . . *Préhistoire.*
SECHET . . . . . *Botanique.*
LAFARGUE . . . . . *Physique* (C.S.U. de Pau).
BAGANAS . . . . . *Mathématiques.*
VALENTIN . . . . . *Radioélectricité.*
HOARAU. . . . . *Chimie physique.*
LALANDE . . . . . *Chimie appliquée.*
ENNOUCHI . . . . . *Géologie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
MAURET . . . . . *Chimie organique* (C.S.U. de Pau)
EYME. . . . . *Botanique.*
FRAINNET . . . . . *Chimie organique.*
RUAMPS . . . . . *Physique électronique.*
DESCHAMPS. . . . . *Chimie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
MARCHAND . . . . . *Chimie.*
Mme TISON . . . . . *Calcul des probabilités.*
GOTTIS. . . . . *Géologie approfondie*
LEMANCEAU . . . . . *Chimie.*
CLASTRE . . . . . *Cristallographie physique.*
BLONDEL . . . . . *Mathématiques.*

Maître de Conférences Honoraire :

DE PUYMALY.

Maîtres de Conférences :

SOURISSEAU . . . . . *Chimie MPC - SPCN.*
PEREZ Y JORBA . . . . . *Physique théorique.*
JOUSSOT-DUBIEN . . . . . *Chimie MPC - SPCN.*
Mlle FAURE-MURET . . . . . *Géologie* (détaché à la Faculté des Sciences de Rabat).
Mlle LAFFITTE. . . . . *Physique MGP.*
LOCHET. . . . . *Physique.*
ROCH . . . . . *Physique.*
VALADE . . . . . *Chimie organique.*
VINDT. . . . . *Biologie végétale.*
REGNIER . . . . . *Mathématiques.*
PETIT . . . . . *Physique corpusculaire.*
DESTRIAU.
BARAUD. . . . . *Chimie biologique.*
BOTHOREL. . . . . *Chimie.*
CARDO . . . . . *Psychophysiologie.*
BERTHE . . . . . *Mathématiques* (C.S.U. de Pau).
CLIN . . . . . *Géologie.*
BONNEVAY . . . . . *Physique théorique.*

SIMONOFF	*Chimie physique.*
CHARRU	*Physique MPC.*
DUBOIS	*Physique* (C.S.U. de Pau).
BONASTRE	*Chimie* (C.S.U. de Pau).
LASCOMBE	*Chimie.*
RIMPAULT	*Mathématiques.*
N.	*Mathématiques.*
MAYER	*Physique* (C.S.U. de Pau).

Secrétaire Principal :

ARTIGUELONG.

□□□

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

N° d'ordre :
122

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUELINE DE VILLEPIN

1ère THÈSE - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE DE LA LIAISON LOCALISEE.

2me THÈSE - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 4 Mai 1963, devant la Commission d'examen :

Président M. PACAULT, Professeur

Examinateurs
- M. PASCAL, Membre de l'Institut
  Professeur honoraire à la Sorbonne
- Mlle JOSIEN, Professeur à la Sorbonne
  Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Bordeaux
- M. HOARAU, Professeur
- M. LEMANCEAU, Professeur

1963

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, sous la direction de M. Pacault, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre gratitude pour les encouragements et les conseils qu'il nous a adressés au cours de cette étude.

Nous prions M. le Professeur Pascal, membre de l'Institut, d'agréer l'expression de notre reconnaissance pour l'intérêt et la bienveillance qu'il nous a toujours témoignés.

Que M. le Professeur Laffitte veuille bien accepter nos remerciements pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire.

Nous remercions également le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel nous a permis de mener à bien ces recherches.

Nous adressons enfin nos remerciements à tous ceux qui nous ont prêté leur concours.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1962, p. 901.

N° 112. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE DE LA LIAISON LOCALISÉE.

I. — Exposé général de la méthode. Application à l'étude magnétique de l'iode,

par Mlle Jacqueline de VILLEPIN

[*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne, Paris*].

(*Manuscrit reçu le* 29.3.62).

SOMMAIRE

Une partie générale qui contient, pour quatre systèmes cristallins, les éléments nécessaires à l'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique d'un composé ainsi que la méthode de calcul permettant d'en déduire toutes les constantes magnétiques de la molécule (susceptibilités principales, orientation de ses axes principaux dans la maille) et les anisotropies magnétiques de ses éléments anisotropes (liaisons, doublets libres) précède l'étude magnétique complète de l'iode.

D'après l'analyse critique de toutes les données cristallographiques et magnétiques concernant l'iode, la molécule ne peut avoir une symétrie électronique de révolution autour de la direction de la liaison I — I. Les forces d'interaction s'exerçant entre ses atomes et leurs voisins les plus proches dans le cristal peuvent expliquer ce fait. L'application de la méthode précédente permet d'évaluer l'anisotropie correspondant à la perturbation créée dans la distribution électronique de la molécule par une interaction, celle de la liaison I — I et toutes les constantes magnétiques de la molécule perturbée. Le sens de variation de ces résultats, lorsqu'on ne néglige pas les interactions de seconde importance, est discuté.

Introduction.

La susceptibilité diamagnétique d'un atome est liée à la répartition de la densité électronique autour de son noyau.

La théorie classique du diamagnétisme a été élaborée, en 1905, par Langevin [1]. Depuis, le problème du calcul théorique des susceptibilités magnétiques a été diversement traité, en mécanique ondulatoire, principalement par Van Vleck [2], Pauling [3], Slater [4], Stoner [5], Hartree [6], de 1927 à 1934.

Ganz et Mrowka [7] (1935), puis beaucoup plus tard Guy et Tillieu [8] (1954) appliquent la méthode des variations à la prévision théorique des susceptibilités diamagnétiques de quelques liaisons localisées. Poursuivant ces travaux, Baudet [9] étend ces calculs à de nombreuses liaisons et évalue les anisotropies de certaines d'entre elles.

Parallèlement la susceptibilité diamagnétique moyenne et l'anisotropie des molécules font l'objet d'abondantes recherches expérimentales.

Pascal [10], dès 1910, s'appuyant sur une expérience étendue à de nombreux composés organiques, fait observer que la susceptibilité diamagnétique est une propriété additive. La susceptibilité magnétique d'une molécule est la somme des susceptibilités des atomes la constituant et des incréments de structure dépendant de la nature des liaisons interatomiques.

Étudiant les propriétés magnétiques des molécules aromatiques, Pacault [11], puis Hoarau [12] s'attachent à préciser les relations entre l'état de délocalisation électronique et l'anisotropie magnétique de telles molécules. Cette anisotropie peut, par ailleurs, être évaluée théoriquement par la méthode de London [13].

La susceptibilité diamagnétique d'un composé solide, pris sous la forme d'un échantillon monocristallin, varie, en général, avec la direction dans laquelle elle est mesurée (exception faite pour les cristaux appartenant au système cubique); l'étude quantitative de ce phénomène constitue le support expérimental du travail que nous présentons ici.

Mrs Lonsdale et Krishnan [14] considèrent que cette anisotropie cristalline peut être interprétée comme une conséquence de l'anisotropie individuelle des molécules dont l'effet résultant, observé sur le cristal, ne dépend que de l'orientation de ces molécules dans la maille cristalline. Le mémoire de ces auteurs contient la traduction mathématique de ces relations dans le cas de chaque système cristallin.

La méthode de calcul que nous avons utilisée pour interpréter l'anisotropie cristalline d'une série de corps, après en avoir effectué la mesure, est du modèle classique que nous venons de citer, mais nous l'avons développée différemment. Les motifs qui

nous ont suggéré cette adaptation sont principalement les suivants :

— Tenir plus profondément compte de la structure du composé.

— Lever l'arbitraire sur le choix des axes principaux moléculaires.

— Accessoirement, savoir dans quelle mesure la molécule peut être considérée comme une entité sans interaction avec ses voisines.

Dans ce but, nous avons considéré la molécule comme un ensemble d'éléments anisotropes que nous allons maintenant définir.

Si l'on admet, avec les théoriciens, que la contribution globale des sous-couches électroniques de chaque atome constituant la molécule, à la susceptibilité de l'ensemble, est isotrope, les éléments anisotropes de la molécule peuvent être les paires électroniques des couches externes, c'est-à-dire les liaisons et doublets libres. L'anisotropie cristalline peut être déduite de la composition tensorielle des anisotropies, soit des molécules, soit des éléments anisotropes des molécules.

Cette combinaison des anisotropies moléculaires ou élémentaires, suivant les axes choisis pour les mesures, conduit à une double série d'équations dont la résolution doit permettre d'atteindre les buts déjà énumérés et d'évaluer les contributions individuelles de chaque molécule ou de chaque élément anisotrope à l'anisotropie du cristal.

Les valeurs ainsi obtenues peuvent être comparées aux valeurs théoriques calculées par Baudet (9) pour certaines anisotropies des liaisons ou des doublets.

Dans ce premier chapitre, nous rappelons les éléments nécessaires à l'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique d'un composé ainsi que la méthode de calcul permettant d'atteindre les anisotropies de la molécule et de ses éléments anisotropes. Ces calculs sont développés pour chacun des systèmes cristallins rencontrés dans l'étude des cas particuliers envisagés dans ce travail.

ÉTUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE D'UNE SUBSTANCE CRISTALLINE.

I. — Polarisation d'une substance anisotrope dans une induction magnétique homogène.

Introduisons, dans une induction magnétique homogène $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ (en unités du système de Giorgi rationalisé, voir appendice I), une masse de substance diamagnétique anisotrope égale à sa masse molaire M_0; cet élément de substance se polarise, son moment magnétique **M**, est :

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} = \chi\frac{\mathbf{B}}{\mu_0}.$$

L'expérience montre notamment que la susceptibilité diamagnétique χ ne dépend pas de l'intensité de l'induction B.

Lorsque le composé est anisotrope, les vecteurs **M** et **B** ne sont pas, en général, colinéaires (dans les cas particuliers où cette coïncidence se produit, **M** et B ont des sens opposés : $\chi < 0$). La direction et l'intensité du vecteur moment magnétique **M** dépendent de l'orientation de la substance cristalline dans l'induction. Cette orientation peut être repérée par les cosinus directeurs a_{RB}, a_{SB}, a_{TB} du vecteur induction **B** dans un système d'axes OR, OS, OT, formant un trièdre trirectangle de référence, lié au cristal. Les composantes du moment magnétique, suivant les mêmes axes, sont reliées aux trois cosinus directeurs de l'induction dans les expressions :

$$\begin{cases} M_R = \dfrac{1}{\mu_0}(a_{RB}\chi_{RR} + a_{SB}\chi_{RS} + a_{TB}\chi_{RT})B \\ M_S = \dfrac{1}{\mu_0}(a_{RB}\chi_{SR} + a_{SB}\chi_{SS} + a_{TB}\chi_{ST})B \\ M_T = \dfrac{1}{\mu_0}(a_{RB}\chi_{TR} + a_{SB}\chi_{TS} + a_{TB}\chi_{TT})B \end{cases}$$

ou plus brièvement, en utilisant la notation tensorielle :

$$\boxed{M_i = \frac{B}{\mu_0}\sum_k \chi_{ki}\, a_{kB}.}$$

Les neuf coefficients χ_{ki} forment un tenseur du second ordre, le tenseur des susceptibilités magnétiques, relatif au trièdre ORST.

On démontre, que le tenseur des susceptibilités diamagnétiques est symétrique :

$$\boxed{\chi_{ki} = \chi_{ik}.}$$

Cette propriété découle du principe de la conservation de l'énergie.

Pour les substances diamagnétiques il suffit donc de six quantités χ_{ki} (dont 3 pour lesquelles $i = k$) pour définir un tenseur relatif à un système donné d'axes.

Si on change de référentiel, il existe, entre chaque composante χ_{lm} du tenseur obtenu après changement d'axes et les six composantes χ_{ki} une relation du type :

$$\boxed{\chi_{lm} = \sum_{ki} a_{km}\, a_{il}\, \chi_{ki}} \qquad \begin{cases} k, i = \mathrm{R}, \mathrm{S}, \mathrm{T} \\ l, m = x, y, z. \end{cases}$$

Les neuf cosinus directeurs a_{km}, a_{il} fixant l'orientation réciproque des deux trièdres ORST et $Oxyz$, étant liés par six relations du second degré, se ramènent à trois quantités indépendantes.

On peut caractériser l'état de polarisation de la substance, pour une orientation déterminée de celle-ci dans l'induction **B** d'intensité donnée, par la variation de son état énergétique lorsqu'on l'introduit dans cette induction. Cette variation, représentée par l'énergie d'interaction de l'induction et du moment magnétique acquis par la substance, énergie emmagasinée dans la substance, est donnée par l'expression :

$$W = -\int_0^B \mathbf{M}.d\mathbf{B}.$$

Dans un système d'axes comprenant **B** et deux directions quelconques perpendiculaires à **B** :

$$W = -\int_0^B M_B.dB.$$

La composante du moment magnétique suivant **B** vaut :

$$M_B = \frac{1}{\mu_0}\chi_{BB}B.$$

Après intégration, l'expression de l'énergie d'interaction prend la forme simple :

$$W = -\frac{1}{\mu_0}\chi_{BB}\frac{B^2}{2}.$$

La susceptibilité χ_{BB} suivant l'induction, ainsi définie, peut donc rendre compte de l'état de polarisation de la substance. Il suffit d'étudier sa variation lorsque la substance prend toutes les orientations possibles dans l'induction.

Dans le système d'axes ORST, où

$$W = -\int_0^B M_R dB_R + M_S dB_S + M_T dB_T,$$

on obtient pour expression de l'énergie d'interaction :

$$W = -\frac{1}{\mu_0}(a^2_{RB}\chi_{RR} + 2a_{RB}a_{SB}\chi_{RS} + a^2_{SB}\chi_{SS} + 2a_{RB}a_{TB}\chi_{RT} + 2a_{SB}a_{TB}\chi_{ST} + a^2_{TB}\chi_{TT})\frac{B^2}{2}.$$

D'où :

$$\chi_{BB} = a^2_{RB}\chi_{RR} + 2a_{RB}a_{SB}\chi_{RS} + a^2_{SB}\chi_{SS} + 2a_{RB}a_{TB}\chi_{RT} + 2a_{SB}a_{TB}\chi_{ST} + a^2_{TB}\chi_{TT}.$$

Modifier l'orientation, dans l'induction, de la substance à laquelle est lié le référentiel ORST, revient à faire varier les cosinus directeurs de **B** dans ce système d'axes. On démontre que cette équation d'une surface du second degré est celle d'un ellipsoïde décrit par l'extrémité du rayon vecteur égal à $\frac{1}{\sqrt{-\chi_{BB}}}$. Par un changement d'axes, conduisant du trièdre ORST à un trièdre OXYZ dit principal, l'équation de l'ellipsoïde se réduit à :

$$\chi_{BB} = a^2_{XB}\chi_{XX} + a^2_{YB}\chi_{YY} + a^2_{ZB}\chi_{ZZ}.$$

Suivant OX, OY, OZ, *axes principaux* de l'ellipsoïde, *les susceptibilités principales* sont respectivement χ_{XX}, χ_{YY}, χ_{ZZ}. Pour le *référentiel principal* OXYZ, le tenseur des susceptibilités est réduit à :

$$\begin{vmatrix} \chi_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{ZZ} \end{vmatrix}$$

Les susceptibilités non diagonales sont nulles, cette propriété du tenseur principal permet de déterminer l'orientation de son référentiel OXYZ par rapport à ORST. En effet, les trois équations obtenues en annulant les expressions de χ_{lm} pour $l \neq m$ fournissent les valeurs des trois cosinus directeurs indépendants fixant la transformation des axes. Les trois susceptibilités principales χ_{ll} se déduisent alors facilement de ces cosinus directeurs et des χ_{ki} relatifs au référentiel ORST.

Remarque. — Les composantes du moment magnétique suivant les axes principaux sont :

$$M_l = \frac{1}{\mu_0}\chi_{ll}Ba_{lB} \qquad (l = X, Y, Z).$$

Les vecteurs **M** et **B** sont donc colinéaires lorsque l'induction est parallèle à l'un des axes principaux de susceptibilité.

La susceptibilité magnétique χ_{BB} suivant l'induction (c'est-à-dire l'état de polarisation de la substance) est donc représentable par un ellipsoïde déterminé, pour un composé anisotrope donné, par la grandeur de ses trois susceptibilités principales χ_{XX}, χ_{YY}, χ_{ZZ} et la position de ses axes principaux OX, OY, OZ par rapport à un trièdre de référence ORST.

Il s'agit donc :

1° D'identifier un référentiel ORST repérable dans le cristal quelle que soit sa forme extérieure.

2° De déterminer les six composantes χ_{ki} du tenseur relatif au trièdre ORST; c'est l'objet des mesures d'anisotropie. On obtient alors, par le changement d'axes déjà indiqué, les trois susceptibilités principales de l'ellipsoïde et les trois cosinus directeurs de transformation indépendants.

L'étude de la structure cristalline du composé, à l'aide des rayons X, permet de résoudre le premier problème, et, dans certains cas, de simplifier le second.

II. — Repérage du trièdre de référence ORST dans le cristal.

La répétition, par translation suivant les trois axes cristallographiques *a*, *b*, *c*, d'une distribution donnée d'atomes définit le réseau cristallin. Cet ensemble d'atomes constitue la maille cristalline élémentaire dont il suffit d'étudier les symétries et propriétés pour connaître celles du cristal.

Les données cristallographiques précisent le système cristallin auquel appartient le composé, c'est-à-dire la forme, les dimensions et les symétries de la maille. Les axes *a*, *b*, *c*, qui peuvent être obliques, sont donc trois directions fixes identifiables dans le cristal; on peut ainsi choisir, pour axes du référentiel ORST, trois directions rectangulaires dont les orientations par rapport à *a*, *b*, *c* sont connues.

En outre les propriétés physiques d'un cristal ne doivent pas être modifiées par un changement d'orientation de celui-ci correspondant à l'un de ses éléments de symétrie. On établit facilement, entre certains éléments de symétrie de la maille et les axes principaux de l'ellipsoïde des susceptibilités, une relation qui dépend du degré de symétrie du système cristallin.

On choisit donc pour directions de référence OR, OS, OT utilisées pour les mesures, celles des axes principaux de l'ellipsoïde, lorsqu'elles sont connues grâce à la cristallographie, il s'ensuit, dans ce cas, une réduction du nombre des mesures à effectuer.

Le tableau suivant rassemble, pour chacun des systèmes cristallins, cette relation et le tenseur, associé au référentiel ORST, qu'elle permet de choisir.

III. — Détermination des composantes du tenseur associé au référentiel ORST.

1. — *Principe de la méthode.*

En suspendant le cristal, de masse molaire M_0, dans l'induction magnétique homogène horizontale **B**, par son axe OT par exemple, on peut étudier la variation de la susceptibilité χ_{BB} suivant l'induction dans le plan horizontal perpendiculaire à OT. La section de l'ellipsoïde des susceptibilités, par ce plan qui contient également **B** et naturellement OR et OS, est une ellipse dont les demi-axes sont OR′ et OS′. Le tenseur relatif au référentiel OR′S′T est :

$$\begin{vmatrix} \chi_{R'R'} & 0 & \chi_{R'T} \\ 0 & \chi_{S'S'} & \chi_{S'T} \\ \chi_{R'T} & \chi_{S'T} & \chi_{TT} \end{vmatrix}$$

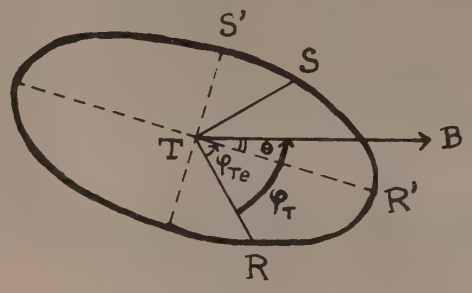


Fig. 1.

Soit OR′ l'axe de susceptibilité algébriquement maximale dans le plan horizontal :

$$\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'} > 0.$$

Système	Relation entre éléments de symétrie et axes principaux magnétiques	Tenseur associé au référentiel ORST
Triclinique	1 centre de symétrie, la propriété est centro-symétrique, pas de relation	$\begin{vmatrix} \chi_{RR} & \chi_{RS} & \chi_{RT} \\ \chi_{RS} & \chi_{SS} & \chi_{ST} \\ \chi_{RT} & \chi_{ST} & \chi_{TT} \end{vmatrix}$
Monoclinique	1 axe binaire, l'axe *b* est l'un des axes principaux de l'ellipsoïde, soit OZ	$\begin{vmatrix} \chi_{RR} & \chi_{RS} & 0 \\ \chi_{RS} & \chi_{SS} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{TT} \end{vmatrix}$
Orthorhombique	3 axes binaires, les axes *a*, *b*, *c*, ce sont les axes principaux de l'ellipsoïde	$\begin{vmatrix} \chi_{RR} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{SS} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{TT} \end{vmatrix}$
Rhomboédrique Quadratique Hexagonal	L'axe de symétrie d'ordre le plus élevé est l'axe de révolution de l'ellipsoïde	$\begin{vmatrix} \chi_{RR} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{RR} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{TT} \end{vmatrix}$
Cubique	L'extrémité du rayon vecteur $\frac{1}{\sqrt{-\chi_{BB}}}$ décrit une sphère, le cristal est isotrope.	

On pose :

$$\widetilde{OR', B} = \theta \qquad \text{et} \qquad \widetilde{OR, B} = \varphi_T.$$

Les cosinus directeurs de B dans les deux systèmes d'axes OR'S'T et ORST sont respectivement :

$$\begin{cases} a_{R'B} = \cos\theta & a_{S'B} = \sin\theta \\ a_{RB} = \cos\varphi_T & a_{SB} = \sin\varphi_T \end{cases} \qquad a_{TB} = 0.$$

L'équation de l'ellipse prend la forme :

$$\chi_{BB} = \chi_{R'R'}\cos^2\theta + \chi_{S'S'}\sin^2\theta = \chi_{RR}\cos^2\varphi_T + \chi_{SS}\sin^2\varphi_T + 2\chi_{RS}\sin\varphi_T\cos\varphi_T.$$

L'expression de l'énergie de polarisation devient :

$$W = -\frac{1}{\mu_0}\chi_{BB}\frac{B^2}{2} = -\frac{1}{\mu_0}(\chi_{R'R'}\cos^2\theta + \chi_{S'S'}\sin^2\theta)\frac{B^2}{2}$$
$$= -\frac{1}{\mu_0}(\chi_{RR}\cos^2\varphi_T + \chi_{SS}\sin^2\varphi_T + 2\chi_{RS}\sin\varphi_T\cos\varphi_T)\frac{B^2}{2}.$$

Subissant cet accroissement W de son énergie potentielle, lorsqu'on le place dans l'induction, le cristal tourne d'un angle $d\theta = d\varphi_T$ vers une position d'équilibre pour laquelle cette énergie supplémentaire est minimale.

La diminution de l'énergie de polarisation W, dans cette rotation, est égale au travail du couple magnétique Γ (*), c'est-à-dire de la seule composante efficace du couple, Γ_T suivant l'axe de rotation, de sorte que :

$$dW = \Gamma_T\, d\theta = \Gamma_T\, d\varphi_T.$$

D'où :

$$\Gamma_T = \frac{dW}{d\theta} = -\frac{1}{\mu_0}\frac{d\chi_{BB}}{d\theta}\frac{B^2}{2} = \frac{1}{\mu_0}(\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'})\sin 2\theta\,\frac{B^2}{2}$$
$$= \frac{1}{\mu_0}\left[(\chi_{RR} - \chi_{SS})\sin 2\varphi_T - 2\chi_{RS}\cos 2\varphi_T\right]\frac{B^2}{2}.$$

Lorsque le cristal est en équilibre, l'énergie de polarisation est minimale, la susceptibilité χ_{BB} suivant l'induction est algébriquement maximale, ainsi que $\frac{1}{\sqrt{-\chi_{BB}}}$, c'est-à-dire dirigée suivant OR'($\theta = 0$). L'angle d'équilibre φ_{Te} que fait alors OR avec B (ou OR') est fixé par l'égalité :

$$(\chi_{RR} - \chi_{SS})\sin 2\varphi_{Te} = 2\chi_{RS}\cos 2\varphi_{Te}.$$

On peut écrire l'expression du couple sous la forme :

$$\Gamma_T = \frac{B^2}{2\mu_0}(\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'})\sin 2\theta$$
$$= \frac{B^2}{2\mu_0}\frac{\chi_{RR} - \chi_{SS}}{\cos 2\varphi_{Te}}\sin 2(\varphi_T - \varphi_{Te}).$$

Avec $\theta = \varphi_T - \varphi_{Te}$, il vient :

$$\boxed{\frac{2\chi_{RS}}{\sin 2\varphi_{Te}} = \frac{\chi_{RR} - \chi_{SS}}{\cos 2\varphi_{Te}} = \chi_{R'R'} - \chi_{S'S'}.}$$

On mesure l'angle d'équilibre φ_{Te}, il reste à évaluer l'anisotropie $\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'}$ pour connaître $\chi_{RR} - \chi_{SS}$ et χ_{RS}.

La méthode de mesure du couple magnétique Γ_T, utilisée dans ce travail, est due à KRISHNAN et ses collaborateurs [15].

La suspension du cristal est réalisée à l'aide d'un fil en quartz, de constante de torsion C. Son extrémité supérieure est collée à une tête de torsion munie d'une aiguille se déplaçant sur un cercle gradué.

La position initiale est la position d'équilibre qui vient d'être définie, elle est telle que, la torsion du fil étant nulle, le cristal reste immobile quand on fait agir l'induction :

$$\theta = 0 \qquad \Gamma_T = 0.$$

Si on tourne la tête de torsion d'un angle α_T, le cristal tourne d'un angle θ' inférieur à α_T. A chaque valeur croissante de α_T correspond une valeur de θ' pour laquelle le couple magnétique Γ_T compense exactement le couple de torsion, ce qu'exprime l'égalité suivante :

$$C(\alpha_T - \theta') = \Gamma_T = \frac{B^2}{2\mu_0}(\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'})\sin 2\theta'.$$

L'étude de la fonction $\alpha_T = f(\theta')$, développée dans les thèses de N. LUMBROSO [16] et B. LEMANCEAU [17], conduit essentiellement à deux conclusions :

a) Si l'expression $\frac{B^2}{2\mu_0 C}(\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'})$ est $> \frac{1}{2}$, ce qui est pratiquement toujours le cas, l'angle de rotation ne peut excéder une valeur critique α_{Tc}. Pour un accroissement infiniment petit $d\alpha_T$ de cet angle, on observe une brusque rotation du cristal, appelée « décrochage », qui le ramène à sa position d'équilibre initiale.

b) L'angle critique θ'_c correspondant peut être confondu avec $\pi/4$ si $\alpha_{Tc} \geqslant 11$ radians.

A cette condition, toujours très largement respectée dans nos mesures, l'erreur relative commise sur $\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'}$ reste inférieure à 10^{-3}.

L'expression de l'anisotropie mesurée (*) est finalement :

$$\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'} = \frac{2\mu_0 C}{B^2}\left(\alpha_{Tc} - \frac{\pi}{4}\right).$$

(*) Dans une induction *homogène*, le cristal n'est soumis qu'à un couple dû à son anisotropie magnétique, l'existence d'une force latérale et d'un couple dû à son anisotropie de forme étant liée à celle d'un gradient d'induction.

(*) Lorsque l'axe de suspension est parallèle à l'un des axes principaux OZ de l'ellipsoïde, cette anisotropie est naturellement la différence $\chi_{XX} - \chi_{YY}$ des deux autres susceptibilités principales.

Elle est en pratique plus utilisable sous la forme :

$$\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'} = \frac{2\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_T$$

où $\rho_T = \dfrac{\alpha_{Tc} - \dfrac{\pi}{4}}{M_0}$ est la rotation critique, par unité de masse de la substance, relative à la suspension T. C'est ce rapport, mesurable à l'aide d'un cristal de masse quelconque, qui sera donné comme résultat des mesures pour chacune des trois suspensions OR, OS, OT du composé étudié.

La méthode de Krishnan permet donc de déterminer pour une suspension OT :

— La différence $\chi_{R'R'} - \chi_{S'S'}$ des susceptibilités respectivement maximale et minimale dans le plan perpendiculaire à l'axe de suspension en mesurant le rapport ρ_T.

— L'angle d'équilibre φ_{Te} grâce auquel on peut calculer :

$$\chi_{RR} - \chi_{SS} = \frac{2\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_T \cos 2\varphi_{Te}$$

et

$$\chi_{RS} = \frac{\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_T \sin 2\varphi_{Te}.$$

L'utilisation successive de OR et OS comme axe de suspension fournit de la même manière :

$$\chi_{SS} - \chi_{TT} = \frac{2\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_R \cos 2\varphi_{Re}$$

et

$$\chi_{ST} = \frac{\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_R \sin 2\varphi_{Re}$$

$$\chi_{TT} - \chi_{RR} = \frac{2\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_S \cos 2\varphi_{Se}$$

et

$$\chi_{TR} = \frac{\mu_0 C}{B^2} M_0 \rho_S \sin 2\varphi_{Se}.$$

On voit immédiatement que les trois anisotropies ne sont pas indépendantes, leur somme est nulle, les six mesures de rotation critique et d'angle d'équilibre sont liées par l'identité : $\rho_T \cos 2\varphi_{Te} + \rho_R \cos 2\varphi_{Re} + \rho_S \cos 2\varphi_{Se} \equiv 0$, l'une servant de contrôle aux cinq autres.

La susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$, mesurée sur le produit finement pulvérisé pour le rendre statistiquement isotrope, fournit la relation supplémentaire :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{RR} + \chi_{SS} + \chi_{TT}}{3}.$$

Le tenseur relatif au référentiel ORST est alors entièrement déterminé si l'on peut évaluer le facteur $\dfrac{2\mu_0 C}{B^2}$. Il suffit pour cela d'étalonner le fil de quartz, de constante de torsion C (fonction de son diamètre 5 à 10 μ et de sa longueur), en mesurant, dans la même induction B, le rapport $\rho_{réf.}$ pour un corps de référence dont l'une des anisotropies cristallines $\Delta\chi_{réf.}$ est connue en valeur absolue. On obtient alors pour expression finale d'une anisotropie $\chi_{RR} - \chi_{SS}$ par exemple :

$$\chi_{RR} - \chi_{SS} = \Delta\chi_{réf.} \cdot \frac{M_0}{M_{0\,réf.}} \cdot \frac{\rho_T}{\rho_{réf.}} \cos 2\varphi_{Te} = A \frac{\rho_T}{\rho_{réf.}} \cos 2\varphi_{Te}.$$

Deux corps de référence ont été utilisés : le dibenzyle d'abord, puis l'orthodiphénylbenzène dont l'emploi est plus avantageux. La valeur absolue de l'anisotropie cristalline, dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallographique *b*, a été déterminée, pour chacun de ces composés, par E. Poquet [18]; les résultats en sont donnés ci-dessous :

Composé	Système	$M_{0\,réf.}$ kg	Axe de suspension	$\Delta\chi_{réf.}$	$\rho_{réf.}$
Dibenzyle	monoclinique	$182{,}252.10^{-3}$	(*b*)	$78{,}6 \pm 1{,}2$	$\rho_{dib.\,b}$
Orthodiphénylbenzène	orthorhombique	$230{,}292.10^{-3}$	(*b*)	$90{,}19 \pm 0{,}65$	$\rho_{odb.\,b}$

(1) $(78{,}6 \pm 1{,}2).10^{-6}$ uém.cgs = $(988 \pm 15).10^{-12}$ m³.mole⁻¹ (voir appendice I).
(2) $(90{,}19 \pm 0{,}65).10^{-6}$ uém.cgs = $(1\,133 \pm 8).10^{-12}$ m³.mole⁻¹.

La cohérence de l'ensemble de nos mesures a été vérifiée par l'étalonnage de l'une des références par rapport à l'autre. Le faible écart entre la valeur $\Delta\chi_{dib.} = 78{,}85$, ainsi obtenue à l'aide de la relation

$$\Delta\chi_{dib.} = \Delta\chi_{odb.} \frac{M_{0\,dib.}}{M_{0\,odb.}} \cdot \frac{\rho_{dib.\,b}}{\rho_{odb.\,b}},$$

et l'évaluation absolue de E. Poquet, est inférieur aux erreurs d'expérience (dont les limites sont mentionnées dans le tableau ci-dessus).

2. — *Techniques expérimentales et appareillage.*

Avant de donner une description succincte de l'appareil utilisé, rappelons que l'emploi de la méthode de KRISHNAN est subordonné à l'obtention de monocristaux convenables de la substance étudiée.

a) *Préparation et sélection des monocristaux — Étalonnage des fils de quartz.*

Le mode de *purification* du produit, sublimation ou, le plus souvent, cristallisation fractionnée avec filtration à chaud de la solution, sera indiqué dans chaque cas particulier.

L'invariance de la susceptibilité moyenne du composé avec la répétition de l'opération de purification et, dans les cas possibles, l'accord entre son point de fusion mesuré et celui fourni par la documentation, ont été pris comme critères de sa pureté.

La *cristallisation* est réalisée par lente évaporation de solutions saturées en produit, après recherche des meilleures conditions (choix du solvant ou mélange de solvants, température). Les cristaux ayant une masse suffisante et des faces bien définies, sont examinés au microscope polarisant. Les échantillons, d'aspect homogène, pour lesquels on observe l'uniformité d'extinction entre polariseur et analyseur croisés, sont *monocristallins* et sélectionnés pour les mesures. Dans le cas où l'opacité des cristaux ne permet pas ce dernier examen, on écarte ceux pour lesquels la reproductibilité des mesures d'anisotropie, effectuées sur une série de spécimens, n'est pas bonne.

La connaissance, grâce aux rayons X, des symétries du cristal et la comparaison des angles de ses faces mesurés puis calculés à partir des paramètres de la maille, permettent le *repérage des axes cristallographiques*, par conséquent le choix le plus avantageux du référentiel ORST.

Le rapport $\rho_{rét.}$, spécifique de chaque fil de torsion, est la moyenne de six déterminations, réalisées avec trois cristaux et retenues pour leur bon accord.

b) *Appareillage.*

L'appareil que nous avons utilisé (fig. 2) est identique dans ses grandes lignes à celui qui a été décrit en détail dans la thèse de N. LUMBROSO ([16]).

Nous rappellerons brièvement ses caractéristiques en indiquant les modifications que nous y avons apportées.

Le champ est produit par un électro-aimant A alimenté en courant continu par un redresseur stabilisé (Philips). Dans l'entrefer de 58 mm que nous utilisons sa valeur correspond à une induction de 0,45 weber.m^{-2} (4 500 gauss) et ses variations au cours d'une mesure sont inférieures à 1/4 000. L'homogénéité du champ dans le volume où les cristaux peuvent se trouver est réalisée à mieux de 1/1 000.

Le fil de quartz est collé à une tige B qu'on introduit à frottement doux dans le mandrin C. La position de la tige dans le mandrin est réglable et arrêtée par la vis D. Le mandrin peut tourner dans un palier E dont la surface extérieure est un cône normalisé AFNOR — n° 11. La plaquette F vissée empêche le déplacement vertical du mandrin C. Le mandrin est prolongé à l'extérieur par un axe portant une poulie G qu'on peut rendre solidaire de l'axe au moyen d'une vis. L'ensemble est introduit dans un tube de verre V, fixé à demeure, comportant un rodage conique.

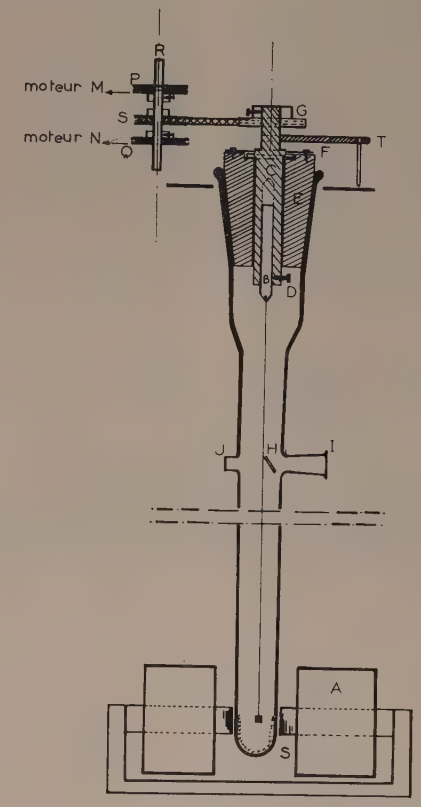


Fig. 2.

Le fond du tube, garni de cellulose, est éclairé par un faisceau de lumière qui ne traverse pas le cristal, celui-ci est observé en noir sur fond clair. On ne provoque de cette manière aucun échauffement appréciable du cristal. Le dispositif d'observation comporte un miroir incliné H introduit par le rodage I, une face de sortie plane J et une lunette permettant le repérage précis de l'orientation du cristal. Cette lunette spéciale a été décrite dans la thèse de N. LUMBROSO ([16]).

La rotation du cristal peut être faite :

a) Manuellement en agissant directement sur l'axe C lorsque la poulie G est rendue folle. On peut amener ainsi le cristal dans sa position initiale.

b) Au moyen de moteurs. Nous avons disposé

deux moteurs M et N ayant des vitesses de sortie respectivement égales à 10 et 1 tours/minute. Ils entraînent les poulies P et Q qu'on peut successivement accoupler avec l'axe R. La poulie S, solidaire de l'axe R, transmet de cette manière des vitesses de rotation très différentes à la poulie G. Ce dispositif permet de faire les premiers tours sans perte de temps et le dernier sans secousse tout en assurant l'observation de l'instant du décrochage avec précision.

L'aiguille T, solidaire de l'axe C, inscrit les tours révolus sur un compteur électrique à impulsion.

Nous avons utilisé, pour une série de mesures, un tube de verre à double paroi thermostaté par circulation d'eau. Nous avons pu vérifier que les variations de la température ambiante étaient sans influence sur les résultats de nos mesures.

IV. — Caractéristiques principales de l'ellipsoïde des susceptibilités du cristal.

1. — *Système triclinique.*

Les axes du référentiel principal cristallin OXYZ sont reliés à ceux du référentiel de mesure ORST par les cosinus directeurs (*) du tableau ci-dessous :

	OX	OY	OZ
	χ_{XX}	χ_{YY}	χ_{ZZ}
OR	α_X	α_Y	α_Z
OS	β_X	β_Y	β_Z
OT	γ_X	γ_Y	γ_Z

L'utilisation des relations du type $\chi_{lm} = \sum_i a_{li} a_{mi} \chi_{il}$ (i = X, Y, Z) mène facilement aux équations :

$$\begin{cases} \chi_{RR} - \chi_{SS} = (\alpha_X^2 - \beta_X^2)y + (\alpha_Y^2 - \beta_Y^2)x & (1) \\ \chi_{SS} - \chi_{TT} = (\beta_X^2 - \gamma_X^2)y + (\beta_Y^2 - \gamma_Y^2)x & (2) \\ \chi_{TT} - \chi_{RR} = (\gamma_X^2 - \alpha_X^2)y + (\gamma_Y^2 - \alpha_Y^2)x & (3) \\ \chi_{RS} = \alpha_X\beta_X y + \alpha_Y\beta_Y x & (4) \\ \chi_{ST} = \beta_X\gamma_X y + \beta_Y\gamma_Y x & (5) \\ \chi_{TR} = \gamma_X\alpha_X y + \gamma_Y\alpha_Y x & (6) \end{cases} \quad \text{avec : } \begin{cases} y = \chi_{XX} - \chi_{ZZ} \\ x = \chi_{YY} - \chi_{ZZ} \end{cases}$$

Ce système est complété par l'égalité :

$$3\bar{\chi} = \chi_{XX} + \chi_{YY} + \chi_{ZZ} \qquad (7)$$

et les six relations du second degré unissant les neuf cosinus directeurs.

Deux seulement des équations (1, 2, 3) sont indépendantes, ce système permet donc de déterminer :

— Les 3 susceptibilités principales cristallines χ_{XX}, χ_{YY} et χ_{ZZ}.

— Les 9 inconnues de position du trièdre principal OXYZ par rapport à ORST.

2. — *Système monoclinique.*

Les cosinus directeurs des axes principaux OX, OY, OZ, dans le système ORST, sont entièrement déterminés par la mesure de φ_{Te}.

	OX	OY	OZ
OR	$\cos\varphi_{Te}$	$-\sin\varphi_{Te}$	0
OS	$\sin\varphi_{Te}$	$\cos\varphi_{Te}$	0
OT	0	0	1

Soit χ_{XX} la susceptibilité principale algébriquement maximale dans le plan (010).

Suspension	Mesures		Calculs
OR	$\varphi_{Re} = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$	$\chi_{S'S'} - \chi_{TT} = A\frac{\rho_R}{\rho_{réf.}} > 0$	$\chi_{SS} - \chi_{TT} = \pm A\frac{\rho_R}{\rho_{réf.}}$
OS	$\varphi_{Se} = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$	$\chi_{TT} - \chi_{R'R'} = A\frac{\rho_S}{\rho_{réf.}} > 0$	$\chi_{TT} - \chi_{RR} = \pm A\frac{\rho_S}{\rho_{réf.}}$
OT//OZ//b	φ_{Te}	$z = \chi_{XX} - \chi_{YY} = A\frac{\rho_T}{\rho_{réf.}} > 0$	$\chi_{RR} - \chi_{SS} = A\frac{\rho_T}{\rho_{réf.}}\cos 2\varphi_{Te}$; $\chi_{RS} = \frac{A}{2}\frac{\rho_T}{\rho_{réf.}}\sin 2\varphi_{Te}$

(*) Pour simplifier l'écriture des cosinus directeurs d'un axe principal i, dans le système ORST, on posera dans les calculs suivants : $\alpha_{Ri} = \alpha_i$, $\alpha_{Si} = \beta_i$ $\alpha_{Ti} = \gamma_i$.

Si la relation de compatibilité entre les mesures est vérifiée avec une bonne précision (c'est le cas

pour les composés de ce système que nous avons étudiés), on peut choisir indifféremment et même combiner les équations permettant de calculer les anisotropies principales.

De la forme simple des équations (2) et (3), dans ce système cristallin, on déduit rapidement la relation :

$$(\chi_{SS} - \chi_{TT}) - (\chi_{TT} - \chi_{RR}) = d = y + x$$

avec

$$\chi_{XX} - \chi_{YY} = z = y - x.$$

Les expressions des trois anisotropies principales du cristal s'ensuivent immédiatement :

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{XX} - \chi_{ZZ} &= y = \frac{d+z}{2} \\ \chi_{YY} - \chi_{ZZ} &= x = \frac{d-z}{2} \\ \chi_{XX} - \chi_{YY} &= z \end{aligned}}$$

La précision de d et z est fournie par les mesures et : $\Delta x = \Delta y = \frac{\Delta d + \Delta z}{2}$. En tenant compte de (7), on obtient finalement les trois anisotropies principales du cristal :

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{XX} &= \bar{\chi} + \frac{d+3z}{6} \\ \chi_{YY} &= \chi + \frac{d-3z}{6} \\ \chi_{ZZ} &= \bar{\chi} - \frac{d}{3} \end{aligned}}$$

avec

$$\begin{cases} \Delta\chi_{XX} = \Delta\chi_{YY} = \Delta\bar{\chi} + \dfrac{\Delta d + 3\Delta z}{6} \\ \Delta\chi_{ZZ} = \Delta\bar{\chi} + \dfrac{\Delta d}{3}. \end{cases}$$

Remarque. — Soient a' et c' les directions respectivement perpendiculaires à c et a dans le plan (010). Les axes OR et OS peuvent être c et a', ou bien c' et a, selon leur facilité de repérage dans les cristaux étudiés.

3. — *Système orthorhombique.*

Le tableau des cosinus directeurs de transformation des axes se ramène à :

	OX	OY	OZ
OR	1	0	0
OS	0	1	0
OT	0	0	1

Pour chacune des trois suspensions OR, OS et OT, on mesure directement une anisotropie principale du cristal, la valeur 0 ou $\frac{\pi}{2}$ de l'angle d'équilibre en donne le signe.

De ces valeurs x, y et z, jointes à celle de $\bar{\chi}$, on déduit les susceptibilités principales :

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{XX} &= \bar{\chi} + \frac{z+y}{3} \\ \chi_{YY} &= \bar{\chi} - \frac{z-x}{3} \\ \chi_{ZZ} &= \bar{\chi} - \frac{y+x}{3} \end{aligned}}$$

avec

$$\begin{cases} \Delta\chi_{XX} = \Delta\bar{\chi} + \dfrac{\Delta z + \Delta y}{3} \\ \Delta\chi_{YY} = \Delta\bar{\chi} + \dfrac{\Delta z + \Delta x}{3} \\ \Delta\chi_{ZZ} = \Delta\bar{\chi} + \dfrac{\Delta y + \Delta x}{3}. \end{cases}$$

4. — *Système hexagonal.*

Si l'axe OT est parallèle à l'axe de révolution OZ de l'ellipsoïde cristallin, $z = 0$. Pour toute direction de suspension perpendiculaire à OT on mesure $x = y$. Les susceptibilités principales cristallines sont :

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{XX} = \chi_{YY} &= \bar{\chi} + \frac{y}{3} \\ \chi_{ZZ} &= \bar{\chi} - \frac{2y}{3} \end{aligned}}$$

avec

$$\begin{cases} \Delta\chi_{XX} = \Delta\chi_{YY} = \Delta\bar{\chi} + \dfrac{\Delta y}{3} \\ \Delta\chi_{ZZ} = \Delta\bar{\chi} + 2\dfrac{\Delta y}{3}. \end{cases}$$

V. — Caractéristiques principales des ellipsoïdes de susceptibilité associés à la molécule ou à ses éléments anisotropes.

La détermination des caractéristiques principales de l'ellipsoïde cristallin, détaillée dans le paragraphe précédent, est donc toujours possible. Quel que soit le système cristallin auquel appartient le composé étudié, le nombre des données expérimentales que l'on peut atteindre est exactement celui des inconnues

restant à déterminer. Si les éléments de symétrie du cristal sont en nombre suffisant pour fixer ses axes principaux magnétiques (systèmes orthorhombique et hexagonal) on peut mesurer directement les anisotropies cristallines. Dans le cas contraire (systèmes monoclinique et triclinique) les calculs, qui peuvent cependant être laborieux, se ramènent à un changement d'axes.

Mrs Lonsdale et Krishnan [14] ont exploité les résultats magnétiques, de façon plus approfondie, en considérant que les molécules constituant le cristal sont elles-mêmes magnétiquement anisotropes et que l'anisotropie du cristal est une résultante qui dépend uniquement de l'anisotropie intrinsèque de ces molécules et de leur arrangement dans le réseau cristallin.

Les susceptibilités principales du cristal sont donc reliées à celles de la molécule par une série d'équations établies par ces auteurs pour chaque système cristallin.

Nous avons utilisé ces relations sous une forme parfois légèrement modifiée que nous donnerons lors de l'examen particulier de chaque système cristallin. En effet, pour la commodité des calculs numériques, notamment dans le système monoclinique, nous avons composé directement les susceptibilités principales des molécules suivant les axes ORST du référentiel de mesure.

L'ellipsoïde de susceptibilité, associé à la molécule, sera caractérisé par ses susceptibilités principales K_L, K_M, K_N et trois inconnues de position indépendantes parmi les neuf cosinus directeurs de ce tableau.

	OL K_L	OM K_M	ON K_N
OR	α_L	α_M	α_N
OS	β_L	β_M	β_N
OT	γ_L	γ_M	γ_N

Les trois anisotropies principales de la molécule seront désignées par :

$$m = K_L - K_N \qquad l = K_M - K_N$$

et

$$n = K_L - K_M = m - l.$$

Conservant les notations précédentes pour les composantes χ_{lm} du tenseur associé au référentiel de mesure, on peut écrire les relations de la forme :

$$\chi_{lm} = \sum_i a_{li} a_{mi} K_i \qquad (i = L, M, N).$$

Elles seront développées plus loin.

Le nombre des équations indépendantes ainsi obtenues varie avec le système cristallin; notons dès maintenant qu'il n'est que rarement suffisant pour que l'on puisse déterminer complètement les caractéristiques de l'ellipsoïde de susceptibilité moléculaire. Le plus souvent, à moins que la molécule ne possède un ou plusieurs éléments de symétrie, permettant de fixer sans ambiguité l'un de ses axes principaux magnétiques, sinon les trois, l'examen de la configuration de la molécule, fournie par les rayons X, permet seulement de présumer de la position la plus probable de ces axes. On peut alors calculer les anisotropies principales de la molécule avec une bonne approximation.

Nous avons essayé d'analyser, de manière plus détaillée, les données expérimentales magnétiques en explicitant l'anisotropie de la molécule en fonction de ses éléments anisotropes.

A l'instar des études théoriques de Guy et Tillieu, poursuivies par Baudet [9], nous avons admis que ces éléments anisotropes sont les liaisons et les doublets libres de la molécule.

Nous avons développé nos calculs de la manière suivante.

Soient K_x, K_y, K_z les susceptibilités principales de l'ellipsoïde associé à un élément anisotrope de la molécule, ses axes principaux magnétiques sont reliés à ceux du référentiel ORST par les cosinus directeurs :

	Ox K_x	Oy K_y	Oz K_z
OR	α_x	α_y	α_z
OS	β_x	β_y	β_z
OT	γ_x	γ_y	γ_z

— On posera, pour alléger l'écriture :

$$y' = K_x - K_z \qquad x' = K_y - K_z$$

Les équations reliant les composantes χ_{lm} du tenseur associé au référentiel ORST aux susceptibilités principales de tous les éléments anisotropes de la molécule, s'obtiennent facilement à partir des relations déjà signalées pour la molécule. On remplacera les caractéristiques principales de la molécule par la somme (selon les règles de composition des tenseurs) des caractéristiques principales des n éléments anisotropes de la molécule.

Nous détaillerons maintenant ces deux séries d'équations, dans chaque système cristallin, essayant de préciser ce qu'on peut attendre de leur résolution.

1. — *Système triclinique.*

La maille cristalline comporte au maximum deux molécules centrosymétriques. Les coordonnées des points équivalents dans la maille sont : $\pm (x, y, z)$.

La susceptibilité diamagnétique, dans une direction donnée, étant indépendante du sens de cet axe, l'ellipsoïde de susceptibilité de la molécule est identique à celui du cristal, déterminé dans un précédent paragraphe.

Le système d'équations reliant les anisotropies des n éléments anisotropes de la molécule aux composantes du tenseur associé au référentiel de mesure ORST, est le suivant :

$$\chi_{RR} - \chi_{SS} = \sum_n [(\alpha_x^2 - \beta_x^2)y' + (\alpha_y^2 - \beta_y^2)x']_n \quad (1)$$

$$\chi_{SS} - \chi_{TT} = \sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)y' + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)x']_n \quad (2)$$

$$\chi_{TT} - \chi_{RR} = \sum_n [(\gamma_x^2 - \alpha_x^2)y' + (\gamma_y^2 - \alpha_y^2)x']_n \quad (3)$$

$$\chi_{RS} = \sum_n (\alpha_x\beta_x y' + \alpha_y\beta_y x')_n \quad (4)$$

$$\chi_{ST} = \sum_n (\beta_x\gamma_x y' + \beta_y\gamma_y x')_n \quad (5)$$

$$\chi_{TR} = \sum_n (\gamma_x\alpha_x y' + \gamma_y\alpha_y x')_n. \quad (6)$$

Les équations (4, 5, 6) jointes à deux des relations (1, 2, 3) permettent de déterminer cinq inconnues parmi les caractéristiques principales des éléments anisotropes de la molécule. Celles-ci peuvent être les anisotropies principales x'_n, y'_n et éventuellement les cosinus directeurs indépendants des axes principaux magnétiques de ces éléments anisotropes ou de groupements de certains d'entre eux.

2. — *Système monoclinique.*

Il peut exister, dans la maille monoclinique, deux paires centrosymétriques de molécules, reliées par un axe binaire parallèle à l'axe cristallographique b, c'est-à-dire à OT.

Les coordonnées des points équivalents dans la maille sont : $\pm (x, y, z; \bar{x}, y, \bar{z})$.

La composition des tenseurs associés aux molécules d'une part ,et à leurs éléments anisotropes d'autre part, suivant les axes du référentiel ORST, conduit au double système d'égalités :

Système I		Système II	
$(\alpha_L^2 - \beta_L^2)m + (\alpha_M^2 - \beta_M^2)l =$	$\chi_{RR} - \chi_{SS}$	$= \sum_n [(\alpha_x^2 - \beta_x^2)y' + (\alpha_y^2 - \beta_y^2)x']_n$	(1)
$(\beta_L^2 - \gamma_L^2)m + (\beta_M^2 - \gamma_M^2)l =$	$\chi_{SS} - \chi_{TT}$	$= \sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)y' + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)x']_n$	(2)
$(\gamma_L^2 - \alpha_L^2)m + (\gamma_M^2 - \alpha_M^2)l =$	$\chi_{TT} - \chi_{RR}$	$= \sum_n [(\gamma_x^2 - \alpha_x^2)y' + (\gamma_y^2 - \alpha_y^2)x']_n$	(3)
$\alpha_L\beta_L m + \alpha_M\beta_M l =$	χ_{RS}	$= \sum_n (\alpha_x\beta_x y' + \alpha_y\beta_y x')_n$	(4)
	$(\chi_{ST})^1$	$= \beta_L\gamma_L m + \beta_M\gamma_M l = \sum_n (\beta_x\gamma_x y' + \beta_y\gamma_y x')_n$	(5)
	$(\chi_{TR})^1$	$= \gamma_L\alpha_L m + \gamma_M\alpha_M l = \sum_n (\gamma_x\alpha_x y' + \gamma_y\alpha_y x')_n$	(6)

La contribution partielle $(\chi_{ST})^1$ (*) d'une molécule à la composante cristalline χ_{ST}, est égale à la somme tensorielle de celles de ses n éléments anisotropes, il en est de même pour $(\chi_{TR})^1$, ce dont rendent compte les équations (5) et (6). Autrement dit, avec ces conditions supplémentaires, le tenseur choisi pour la molécule est bien principal.

Deux modes de résolution de ce double système s'offrent à notre choix, leurs avantages respectifs dépendent du composé étudié (symétrie de sa molécule et nature des éléments ou groupements anisotropes qui la constituent).

Notons que deux seulement des équations (1, 2, 3) du système I ou II, sont indépendantes.

a) *On résout d'abord le système* I.

Il est commode d'utiliser de préférence les équations (1, 4 et 8) obtenue simplement en retranchant

(*) Cette quantité $(\chi_{ST})^1$ ne peut évidemment être évaluée, seule est mesurable la contribution globale identiquement nulle χ_{ST} (ou χ_{TR}) de l'ensemble des molécules de la maille.

(3 de 2), elles forment le système suivant :

$$\text{I}\begin{cases} \chi_{RR} - \chi_{SS} = z\cos 2\varphi_{Te} = (\alpha_L^2 - \beta_L^2)m + (\alpha_M^2 - \beta_M^2)l & (1)\\ \chi_{SR} = \frac{z}{2}\sin 2\varphi_{Te} = \alpha_L\beta_L m + \alpha_M\beta_M l & (4)\\ (\chi_{SS} - \chi_{TT}) - (\chi_{TT} - \chi_{RR}) = d = (1 - 3\gamma_L^2)m + (1 - 3\gamma_M^2)l. & (8) \end{cases}$$

On peut tirer l et m des égalités (1 et 4) et les remplacer dans (8) par les expressions ainsi obtenues, le système prend la forme (l'expression simplifiée du dénominateur est établie dans l'appendice II) :

$$l = \frac{\alpha_L\beta_L\cos 2\varphi_{Te} - (\alpha_L^2 - \beta_L^2)\dfrac{\sin 2\varphi_{Te}}{2}}{\gamma_L\gamma_M\gamma_N}z \qquad (9)$$

$$m = \frac{(\alpha_M^2 - \beta_M^2)\dfrac{\sin 2\varphi_{Te}}{2} - \alpha_M\beta_M\cos 2\varphi_{Te}}{\gamma_L\gamma_M\gamma_N}z \qquad (10)$$

$$\frac{d}{z} = \frac{[(1 - 3\gamma_M^2)\alpha_L\beta_L - (1 - 3\gamma_L^2)\alpha_M\beta_M]\cos 2\varphi_{Te} + [(1 - 3\gamma_L^2)(\alpha_M^2 - \beta_M^2) - (1 - 3\gamma_M^2)(\alpha_L^2 - \beta_L^2)]\dfrac{\sin 2\varphi_{Te}}{2}}{\gamma_L\gamma_M\gamma_N}. \qquad (11)$$

1° On ne connaît avec certitude aucun des axes principaux moléculaires, mais on les fixe de manière approchée d'après la configuration géométrique de la molécule. La relation (11), qui exprime que les axes principaux moléculaires choisis et les données magnétiques (d, z et φ_{Te}) sont compatibles, doit être vérifiée dans la limite des erreurs expérimentales.

On peut modifier légèrement les cosinus directeurs des axes moléculaires choisis en supposant que l'amélioration de la vérification de la relation (11) leur confère une plus grande probabilité.

Les anisotropies principales m et l de la molécule sont alors données immédiatement par les relations (9 et 10).

Dans ce cas, on ne disposera pour le système II que de trois équations indépendantes : (4) et deux des relations (1, 2, 3). Sa résolution permet de déterminer trois inconnues parmi les caractéristiques des éléments anisotropes de la molécule.

Compte tenu de l'approximation avec laquelle sont obtenues les caractéristiques principales de la molécule, il est délicat d'utiliser les équations (5) et (6) pour évaluer un plus grand nombre de caractéristiques élémentaires. Ces deux relations peuvent cependant fournir un contrôle utile des résultats moléculaires.

2° Grâce à la symétrie de la molécule, on connaît l'un des axes principaux de la molécule, par conséquent deux cosinus directeurs indépendants. On peut calculer rigoureusement, à l'aide des relations (9, 10 et 11) l et m ainsi que le troisième cosinus directeur indépendant.

Les caractéristiques principales de la molécule sont ainsi entièrement déterminées, on peut introduire leurs valeurs numériques dans les équations (5) et (6) du système II.

La résolution de ce système conduit, dans ce cas favorable, à l'évaluation de cinq inconnues parmi les caractéristiques principales élémentaires.

b) *On commence par résoudre le système* II.

Si les caractéristiques inconnues des éléments anisotropes sont en nombre assez restreint pour pouvoir être entièrement calculées à partir des trois relations indépendantes dont on dispose (parmi les quatre premières), le second membre de chacune des équations (5) et (6) peut être évalué numériquement.

Le système I comporte alors cinq équations indépendantes qui mènent à la détermination complète de l'ellipsoïde de susceptibilité de la molécule.

Ce cas peut également se rencontrer dans l'étude de deux corps de structures analogues, par exemple deux diacides aliphatiques, dans lesquels figurent les mêmes éléments anisotropes aux caractéristiques inconnues alors qu'on dispose de six équations indépendantes au lieu de trois.

3. — *Système orthorhombique.*

La plus haute symétrie de la maille orthorhombique se compose d'un centre de symétrie et trois axes binaires respectivement parallèles aux axes cristallographiques a, b et c; elle entraîne la présence de quatre paires centrosymétriques de molécules.

Les coordonnées des points équivalents dans la maille sont :

$$\pm(x,\ y,\ z;\qquad x,\ \bar{y},\ \bar{z};\qquad \bar{x},\ y,\ \bar{z};\qquad \bar{x},\ \bar{y},\ z).$$

Conservant les mêmes notations, on établit pour le cristal orthorhombique, de la même manière que pour

un composé monoclinique, le double système d'équations suivant :

Deux cas particuliers importants sont maintenant à signaler.

Système I		Système II	
$(\alpha_L^2 - \beta_L^2)m + (\alpha_M^2 - \beta_M^2)l =$	$\chi_{RR} - \chi_{SS}$	$= \sum_n [(\alpha_x^2 - \beta_x^2)y' + (\alpha_y^2 - \beta_y^2)x']_n$	(1)
$(\beta_L^2 - \gamma_L^2)m + (\beta_M^2 - \gamma_M^2)l =$	$\chi_{SS} - \chi_{TT}$	$= \sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)y' + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)x']_n$	(2)
$(\gamma_L^2 - \alpha_L^2)m + (\gamma_M^2 - \alpha_M^2)l =$	$\chi_{TT} - \chi_{RR}$	$= \sum_n [(\gamma_x^2 - \alpha_x^2)y' + (\gamma_y^2 - \alpha_y^2)x']_n$	(3)
$(\chi_{RS})^1 =$	$\alpha_L\beta_L m + \alpha_M\beta_M l$	$= \sum_n (\alpha_x\beta_x y' + \alpha_y\beta_y x')_n$	(4)
$(\chi_{ST})^1 =$	$\beta_L\gamma_L m + \beta_M\gamma_M l$	$= \sum_n (\beta_x\gamma_x y' + \beta_y\gamma_y x')_n$	(5)
$(\chi_{TR})^1 =$	$\gamma_L\alpha_L m + \gamma_M\alpha_M l$	$= \sum_n (\gamma_x\alpha_x y' + \gamma_y\alpha_y x')_n$	(6)

La modification de l'équation (4), par rapport à celle obtenue dans le système monoclinique, tient compte de la présence des deux axes binaires supplémentaires propres à la maille cristalline orthorhombique.

Le nombre des équations indépendantes, déduites des mesures, est ici réduit à deux.

L'étude de la structure de la molécule, au moyen des rayons X, fournit les cosinus directeurs des axes principaux moléculaires jugés les plus probables d'une part, ceux des éléments anisotropes ou de leurs groupements d'autre part. La résolution de ces deux équations donne les valeurs de l et m dans le système I, celles de deux anisotropies principales élémentaires dans le système II. Les équations (4, 5, 6) doivent être vérifiées par ces solutions et les cosinus directeurs ainsi choisis.

Les considérations énoncées à l'alinéa *b* pour le système monoclinique sont également valables ici, en tenant compte de la réduction du nombre des équations indépendantes.

a) *La molécule admet un axe binaire* N *parallèle à l'un des axes de suspension* à OT par exemple.

Soit α' l'angle de OL et OR, le tableau des cosinus directeurs de transformation des axes devient très simple :

	OL K_L	OM K_M	ON K_N
OR	$\cos\alpha'$	$-\sin\alpha'$	0
OS	$\sin\alpha'$	$\cos\alpha'$	0
OT	0	0	1

Bien entendu χ_{ST}, représentant la contribution globale de toutes les molécules de la maille, est nulle mais, en outre, la contribution partielle $(\chi_{ST})^1$ de chacune des molécules à cette composante l'est également. Il en est de même pour $(\chi_{TR})^1$. Les équations (5) et (6), dont les deux membres sont identiquement nuls, disparaissent, chacun des systèmes I et II ne comporte plus que quatre équations :

Système I		Système II	
$(m - l)\cos 2\alpha' =$	$\chi_{RR} - \chi_{SS}$	$= \sum_n [(\alpha_x^2 - \beta_x^2)y' + (\alpha_y^2 - \beta_y^2)x']_n$	(1')
$m\sin^2\alpha' + l\cos^2\alpha' =$	$\chi_{SS} - \chi_{TT}$	$= \sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)y' + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)x']_n$	(2')
$-m\cos^2\alpha' - l\sin^2\alpha' =$	$\chi_{TT} - \chi_{RR}$	$= \sum_n [(\gamma_x^2 - \alpha_x^2)y' + (\gamma_y^2 - \alpha_y^2)x']_n$	(3')
$(\chi_{RS})^1 =$	$(m - l)\frac{\sin 2\alpha'}{2}$	$= \sum_n (\alpha_x\beta_x y' + \alpha_y\beta_y x')_n$	(4')

On peut ajouter à cette série, l'équation suivante, tirée de la différence de (2′) et (3′) et dont l'emploi est susceptible de faciliter les calculs :

$$l + m = (\chi_{SS} - \chi_{TT}) - (\chi_{TT} - \chi_{RR}) = \sum_n [(1 - 3\gamma_x^2)y' + (1 - 3\gamma_y^2)x']_n. \quad (5')$$

On note également que $(\chi_{RS})^1$ peut être exprimé en fonction de $(\chi_{RR} - \chi_{SS})$:

$$(\chi_{RS})^1 = (m - l)\frac{\sin 2\alpha'}{2} = \frac{\chi_{RR} - \chi_{SS}}{2} \operatorname{tg} 2\alpha'.$$

Pour la molécule les trois inconnues sont : l, m et α'. Si on ne considère que le système I, il faut fixer la valeur la plus probable de l'angle α', à partir des données radiocristallographiques et on calcule l et m.

Si les éléments anisotropes de la molécule ne font intervenir que deux inconnues x'_n, y'_n,... on introduit dans (4′) leurs valeurs numériques tirées de deux équations indépendantes parmi (1′, 2′, 3′, 5′). Cette équation (4′) jointe aux deux relations formant le système I, permet de déterminer complètement les caractéristiques de la molécule.

b) *La molécule possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2.*

Cette direction est donc un axe de révolution pour l'ellipsoïde de susceptibilité de la molécule.

Soit L cet axe, l'anisotropie dans le plan perpendiculaire à OL est nulle :

$$K_M - K_N = l = 0.$$

Les équations (2′) et (3′) sont indépendantes et comportent une seule inconnue m, elles doivent être compatibles. On en déduit immédiatement la relation :

$$\boxed{\frac{\beta_L^2 - \gamma_L^2}{\gamma_L^2 - \alpha_L^2} = \frac{\chi_{SS} - \chi_{TT}}{\chi_{TT} - \chi_{RR}}}$$

Si cet axe est perpendiculaire à l'un des axes de suspension, à OT par exemple, l'angle que fait OL avec OR étant toujours désigné par α', cette condition prend l'allure très simple suivante :

$$\boxed{\operatorname{tg}^2 \alpha' = -\frac{\chi_{SS} - \chi_{TT}}{\chi_{TT} - \chi_{RR}}.}$$

4. — *Système hexagonal.*

Les mesures magnétiques ne fournissent ici qu'une équation, insuffisante pour calculer les caractéristiques principales de la molécule.

Mentionnons seulement un cas très particulier, nous l'avons rencontré dans l'étude de l'iodoforme. C'est celui où la molécule elle-même possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, cet axe étant parallèle à l'axe de révolution du cristal.

Dans ces conditions l'axe de révolution de l'ellipsoïde des susceptibilités de la molécule et celui du cristal coïncident. L'anisotropie de la molécule est égale à celle du cristal; exprimée en fonction des caractéristiques des éléments anisotropes de la molécule, elle fournit l'équation suivante :

$$\chi_{SS} - \chi_{TT} = K_M - K_N = l = \sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)y' + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)x']_n.$$

Elle permet de déterminer une seule caractéristique principale parmi celles des éléments anisotropes de la molécule ou peut être incorporée à un autre système dans lequel figurent les mêmes inconnues.

Remarque. — Dans tous les systèmes cristallins on dispose d'une relation supplémentaire utilisant la mesure de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ du composé :

$$3\bar{\chi} = K_L + K_M + K_N = \sum_n (K_x + K_y + K_z)_n.$$

On peut ainsi évaluer les trois susceptibilités principales de la molécule lorsqu'on a calculé ses anisotropies principales l et m. Mais, à moins que la molécule ne comporte que des éléments anisotropes identiques, cette relation unique entre toutes les susceptibilités principales des éléments anisotropes ne permet pas de déterminer celles-ci individuellement.

En résumé, il est théoriquement possible, en combinant les données magnétiques et radiocristallographiques suivant le mode de calcul qui vient d'être exposé, de déterminer les caractéristiques principales de certaines liaisons et paires électroniques libres.

En général, le nombre d'inconnues qu'on peut ainsi évaluer est d'autant plus grand que la symétrie du système cristallin, auquel appartient le composé, est plus faible. Ce nombre peut être accru si la symétrie de la molécule, précisée par les rayons X, permet l'utilisation des équations exprimant que le référentiel moléculaire est bien principal, ou encore en combinant les systèmes d'équations établis pour deux ou plusieurs corps renfermant les mêmes éléments anisotropes.

Ces valeurs peuvent être comparées aux anisotropies théoriques calculées, à l'aide de la méthode des variations, par Baudet (9).

Ajoutons que la composition tensorielle des anisotropies élémentaires de la molécule peut contribuer utilement à déterminer ses axes principaux dans le cas où toute symétrie géométrique lui fait défaut,

ou à recouper les renseignements, obtenus grâce aux rayons X, s'ils permettent d'en préjuger.

Nous examinerons, dans chaque cas particulier, les résultats obtenus par l'application d'une telle méthode de calcul et les difficultés que l'on peut y rencontrer, avec les éléments nouveaux que nous avons cru raisonnable d'introduire, dans son développement, pour les résoudre.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE DE L'IODE.

L'iode est le premier composé que nous avons étudié en raison de la simplicité de sa molécule qui comporte une seule liaison entre deux atomes identiques.

La structure cristalline de ce corps a été successivement étudiée par Ferrari (1927) ([19]), Harris, Mack et Blake (1928) ([20]) et Kitaïgorodskii (1953) ([21]). La maille orthorhombique contient huit atomes d'iode occupant les positions 8 (*f*) (*).

Leurs résultats numériques sont condensés dans le tableau suivant :

	Ferrari (1927) ([19])	Harris, Mack et Blake (1928) ([20])	Kitaïgorodskii, Khotsyanova et Struchkov (1953) ([21])
(*a*)	4,780 Å	4,795 Å	4,79 Å
(*b*)	7,164 Å	7,255 Å	7,26 Å
(*c*)	9,783 Å	9,780 Å	9,78 Å
(*x*)	0,150	0,160 0,150 0,150	$0,149_3$
(*z*)	0,117	0,119 0,117 0,115	$0,115_6$

a, *b*, *c* paramètres de la maille.

Les valeurs de *a*, *b* et *c* des trois auteurs sont sensiblement équivalentes. Harris, Mack et Blake donnent, pour les coordonnées *x* et *z* dans le plan *ac*, trois couples de valeurs, correspondant à des interprétations différentes de leurs résultats expérimentaux, dont l'un s'écarte des chiffres fournis par les autres auteurs. On notera que nous utilisons seulement le rapport des quantités (*ax*) et (*cz*) qui diffère assez peu d'un couple à l'autre, de plus nous avons vérifié que nos conclusions restent valables quel que soit le couple adopté. En conséquence, sans discuter la valeur des résultats de ces auteurs, nous utiliserons pour nos calculs les données les plus récentes.

(*) $\begin{cases} x, 0, z & 1/2+x, 0, 1/2-z & \bar{x}, 1/2, 1/2-z & 1/2-x, 1/2, \bar{z} \\ \bar{x}, 0, \bar{z} & 1/2-x, 0, 1/2+z & x, 1/2, 1/2+z & 1/2+x, 1/2, z \end{cases}$

I. — Préparation des monocristaux.

Le produit est purifié par double sublimation, la première est effectuée en présence d'iodure de potassium pour éliminer les traces éventuelles de chlorure ou bromure d'iode.

Par lente évaporation, à la température ordinaire, de solutions saturées d'iode dans le mélange sulfure de carbone-chloroforme, on obtient des cristaux dont la masse peut atteindre 550 mg. De couleur gris acier foncé, ce sont des pyramides dont la base (001) a la forme d'un parallélogramme. L'axe cristallographique *b* est la bissectrice de l'angle aigu du parallélogramme, celle de l'angle obtus est l'axe *a*.

II. — Mesure des anisotropies magnétiques cristallines.

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur sept cristaux différents, de masses comprises entre 50 et 550 mg.

La sublimation de l'iode à la température ordinaire n'est pas négligeable, nous l'avons constaté, la masse *m* intervenant dans le calcul du rapport

$\rho_{\text{iode } j} = \dfrac{\left(\alpha_c - \dfrac{\pi}{4}\right)_j}{m}$ radian.Kg^{-1} est naturellement celle du cristal immédiatement après la mesure de l'angle critique α_c pour l'axe de suspension *j*.

Nous avons utilisé, pour les suspensions, cinq fils de quartz et déterminé pour chacun d'eux le rapport $\rho_{\text{réf.}}$ également en radian.Kg^{-1}, la quantité $\dfrac{\rho_{\text{iode } j}}{\rho_{\text{réf.}}}$ est donc exprimée par un nombre. Le corps de référence, choisi pour l'étalonnage de ces fils, est ici le dibenzyle dont nous rappelons les constantes :

$$\begin{cases} \Delta\chi_{\text{dib. } b} = 78{,}6\ (*) \\ M_0\ \text{dib.} = 182{,}252.10^{-3}\ \text{Kg.} \end{cases}$$

(*) Toutes les suceptibilités magnétiques sont données en m^3 mole^{-1} au facteur $4\pi.10^{-12}$ près, en uém.cgs au facteur 10^{-6} près.

La masse moléculaire de l'iode a pour valeur : $M_0 = 253{,}82.10^{-3}$ Kg.

L'anisotropie, dans le plan perpendiculaire à l'axe de suspension j, est donnée par l'expression :

$$\Delta\chi_{\text{iode } j} = 78{,}6 \cdot \frac{253{,}82.10^{-3}}{182{,}252.10^{-3}} \cdot \frac{\rho_{\text{iode } j}}{\rho_{\text{dib. } b}} \cos 2\varphi_{je}.$$

(j = R, S, T).

Dans le système orthorhombique, les éléments de symétrie de la maille cristalline comportent trois axes binaires, les axes cristallographiques a, b, c, ce sont, par conséquent, les axes principaux de susceptibilité du cristal. En suspendant l'échantillon successivement par ces trois axes, on obtient directement les valeurs des anisotropies magnétiques principales du cristal.

Le tableau suivant indique ces relations entre les trois systèmes d'axes (*) (référentiel de mesure ORST, référentiel principal du cristal OXYZ, axes cristallographiques a, b, c) et rassemble les valeurs moyennes du rapport $\frac{\rho_{\text{iode } j}}{\rho_{\text{dib. } b}}$ pour chaque cristal étudié.

On peut voir, d'après les valeurs données (2), que la relation :

$$\frac{\rho_{\text{iode } c}}{\rho_{\text{dib. } b}} - \frac{\rho_{\text{iode } a}}{\rho_{\text{dib. } b}} + \frac{\rho_{\text{iode } b}}{\rho_{\text{dib. } b}} = 0$$

est vérifiée avec une grande précision.

On peut sans doute en inférer que l'erreur réelle est inférieure à la dispersion expérimentale, c'est pourquoi nous conservons dans les résultats des chiffres apparemment sans signification. Toutefois, nous assimilerons, dans la discussion suivante, l'erreur à la dispersion expérimentale afin de nous placer dans l'hypothèse la plus défavorable.

A partir de l'expression de $\Delta\chi_{\text{iode } j}$ et des résultats réunis dans le tableau, on calcule rapidement les anisotropies magnétiques principales du cristal :

$$\begin{cases} \chi_a - \chi_b = 4{,}8755 \\ \chi_c - \chi_b = 13{,}3350 \\ \chi_c - \chi_a = 8{,}4595 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta(\chi_a - \chi_b) = 0{,}0415 \\ \Delta(\chi_c - \chi_b) = 0{,}1171 \\ \Delta(\chi_c - \chi_a) = 0{,}1204 \end{cases}$$

Ces valeurs se rapportent à la masse d'une molécule d'iode.

Axe de suspension	OR	OS	OT
Axe principal magnétique	OX	OY	OZ
Axe cristallographique	c	a	b
Angle d'équilibre φ_{je}	0	$\pi/2$	0
Signe de $\Delta\chi_{\text{iode } j}$	$\chi_a - \chi_b > 0$	$\chi_b - \chi_c < 0$	$\chi_c - \chi_a > 0$
Numéro du cristal	$\frac{\rho_{\text{iode } c}}{\rho_{\text{dib. } b}}$	$\frac{\rho_{\text{iode } a}}{\rho_{\text{dib. } b}}$	$\frac{\rho_{\text{iode } b}}{\rho_{\text{dib. } b}}$
1	0,0439	0,1200	0,0765
2	0,0450	(1)	0,0776
4 (1)	(1)	0,1226	0,0747
7	0,0446	(1)	(1)
8	(1)	0,1209	0,0782
9	0,0443	0,1219	0,0779
10	0,0449	0,1236	0,0788
Moyenne	0,0445 (2)	0,1218 (2)	0,0773 (2)
Dispersion expérimentale absolue	0,0004	0,0011	0,0011
Dispersion expérimentale relative	0,86 %	0,88 %	1,43 %

(1) Les chiffres manquants correspondent, en général, à une impossibilité expérimentale.

(*) L'ensemble des notations utilisées pour le cristal, dans le chapitre précédent, se ramène, dans ce cas particulier, aux notations relatives au système d'axes a, b, c.

Les erreurs relatives correspondantes restent naturellement celles déjà indiquées dans le tableau.

III. — Calcul des susceptibilités principales du cristal.

La mesure de la susceptibilité moyenne de l'iode conduit à la valeur :

$$\bar{\chi} = -83{,}2 \qquad \text{avec} \qquad \Delta\bar{\chi} = 0{,}5.$$

Les trois susceptibilités principales du cristal s'expriment simplement, en fonction de $\bar{\chi}$ et des anisotropies

$$\chi_a - \chi_b,\ \chi_c - \chi_b,\ \chi_c - \chi_a :$$

$$\begin{cases} \chi_c = -83{,}2 + 7{,}2648 \\ \chi_a = -83{,}2 - 1{,}1946 \\ \chi_b = -83{,}2 - 6{,}0702 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta\chi_c = 0{,}5 + 0{,}0792 \\ \Delta\chi_a = 0{,}5 + 0{,}0540 \\ \Delta\chi_b = 0{,}5 + 0{,}0529 \end{cases}$$

On remarque que l'erreur commise sur χ se répercute systématiquement sur les trois susceptibilités principales et que l'erreur provenant des mesures d'anisotropie est très faible devant celle-là. Pratiquement les susceptibilités principales du cristal sont donc connues avec la même précision que la susceptibilité moyenne.

χ_c	χ_a	χ_b	$\Delta\chi$
— 75,9	— 84,4	— 89,3	0,5

Il faut cependant souligner que, dans la discussion suivante, les seules quantités intervenant sont les différences de ces susceptibilités, c'est-à-dire les anisotropies magnétiques directement mesurées avec la précision estimée au paragraphe précédent.

IV. — Discussion et interprétation des résultats.

1. — *Choix des axes principaux de susceptibilité de la molécule.*

D'après la structure cristalline de l'iode, décrite par KITAÏGOROBSKII [21], la molécule contient deux atomes d'iode I_1 et $I_{1'}$, et possède un axe binaire de symétrie, parallèle à l'axe cristallographique *b*.

Cet axe de symétrie, parallèle à *b*, est donc l'un des axes principaux de la molécule, la susceptibilité suivant cet axe ON est K_N.

D'autre part la molécule comporte un seul groupement anisotrope qui comprend une liaison du type p_σ entre deux atomes d'iode dont chacun porte trois doublets libres (1 doublet *s* isotrope et 2 doublets *p* orthogonaux situés dans le plan normal à la direction de la liaison). L'ellipsoïde des susceptibilités de l'ensemble liaison-doublets possède la symétrie de révolution autour de la direction I — I qui devient l'un de ses axes principaux $(Ox)_1$, ses susceptibilités principales $(K_y)_1$ et $(K_z)_1$, dans le plan normal à cette direction, sont donc égales (*).

On établit facilement que l'anisotropie de ce groupement est donnée par l'expression :

$$(K_x - K_z)_1 = (K_x - K_z)_{\text{liaison } \sigma} - 2(K_x - K_z)_{\text{doublet } p}.$$

C'est ce groupement anisotrope que nous considérerons dorénavant dans cette étude sous le nom de liaison I — I.

Ces considérations permettent de définir ainsi les axes principaux de la molécule :

$$\begin{cases} \text{L : le long de la direction } I_{1'} - I_1 \\ \text{M : perpendiculaire à } I_{1'} - I_1 \text{ dans le plan } ac \\ \text{N : parallèle à l'axe } b. \end{cases}$$

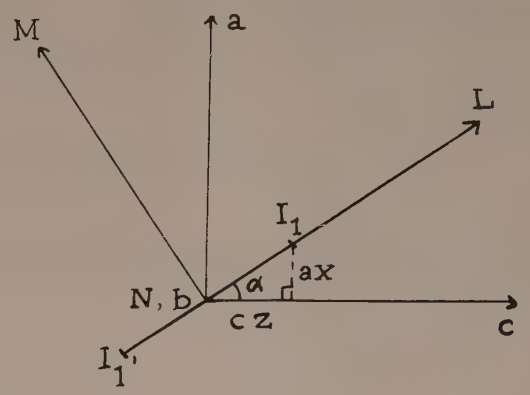


Fig. 3.

L'angle que fait l'axe L avec l'axe *c* est, dans ce cas, égal à l'angle α, de $I_{1'} - I_1$ et *c*, déterminé grâce aux rayons X.

Les équations de transformation permettant de passer du référentiel *Ocab*, choisi pour les mesures, au référentiel principal OLMN de la molécule, prennent la forme, déjà indiquée dans le chapitre général :

$$\begin{cases} \chi_c - \chi_a = (K_L - K_M)\cos 2\alpha & (1') \\ \chi_a - \chi_b = (K_L - K_N)\sin^2\alpha + (K_M - K_N)\cos^2\alpha & (2') \\ \chi_c - \chi_b = (K_L - K_N)\cos^2\alpha + (K_M - K_N)\sin^2\alpha & (3') \end{cases}$$

Si la molécule possède une symétrie de révolution autour de l'axe L :

$$K_M - K_N = 0.$$

(*) Nous n'examinerons pas, pour la liaison σ et les doublets, l'éventualité d'un état d'hybridation dont l'existence, quel que soit cet état, ne modifierait pas la symétrie de révolution de l'ellipsoïde des susceptibilités de l'ensemble.

La relation :

$$\operatorname{tg}^2\alpha = \frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c}$$

doit être vérifiée par les résultats numériques fournis par les mesures magnétiques d'une part et l'étude de la structure cristalline à l'aide des rayons X d'autre part.

2. — *Étude de la légitimité de cette hypothèse.*

a) *Données des rayons* X.

L'examen de la figure précédente permet d'écrire :

$$\operatorname{tg}^2\alpha = \left(\frac{ax}{cz}\right)^2.$$

Les paramètres déterminés par Kitaïgorodskii ont les valeurs numériques suivantes :

$a = 4{,}79$ Å, $c = 9{,}78$ Å, $x = 0{,}1493$ et $z = 0{,}1156$.

Il en résulte :

$\operatorname{tg}^2\alpha = 0{,}40013$ $\operatorname{tg}\alpha = 0{,}63256$ et $\alpha = 32°18'56''$.

b) *Données magnétiques.*

En se reportant au tableau des mesures on obtient :

$$\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c} = \frac{\frac{\rho_{\text{iode}\,c}}{\rho_{\text{dib.}\,b}}}{\frac{\rho_{\text{iode}\,a}}{\rho_{\text{dib.}\,b}}} = 0{,}36562.$$

La valeur de ce rapport devrait, pour satisfaire à la relation en question, être égale à celle de $\operatorname{tg}^2\alpha$, déduite des données cristallographiques, elle en diffère d'environ 10 % et correspond à un angle α'' égal à $31°9'35''$. Cet écart peut-il être attribué aux erreurs commises sur chacune des deux déterminations?

c) *Précision des données cristallographiques.*

L'erreur relative sur la quantité $\operatorname{tg}^2\alpha$ peut être calculée ainsi :

$$\frac{\Delta(\operatorname{tg}^2\alpha)}{\operatorname{tg}^2\alpha} = 2\frac{\Delta(\operatorname{tg}\alpha)}{\operatorname{tg}\alpha} = 2\cdot\frac{1+\operatorname{tg}^2\alpha}{\operatorname{tg}\alpha}\Delta\alpha.$$

Kitaïgorodskii et ses collaborateurs ([21]) estiment, à $\pm 0{,}01$ Å, la précision sur chaque distance I — I. On peut prendre pour zone d'incertitude sur la position de chaque atome d'iode, dans le plan *ac*, une surface circulaire de rayon $r = \Delta(OI_1) = 0{,}005$ Å et écrire :

$$\sin(\Delta\alpha) = \frac{\Delta(OI_1)}{OI_1} = \frac{0{,}005}{1{,}34}$$

avec

$$OI_1 = \sqrt{(ax)^2 + (cz)^2} = 1{,}34 \text{ Å}.$$

L'angle $\Delta\alpha$, étant petit, peut être confondu avec son sinus, il s'ensuit :

$$\frac{\Delta(\operatorname{tg}^2\alpha)}{\operatorname{tg}^2\alpha} = 2\frac{1+\operatorname{tg}^2\alpha}{\operatorname{tg}\alpha}\sin(\Delta\alpha).$$

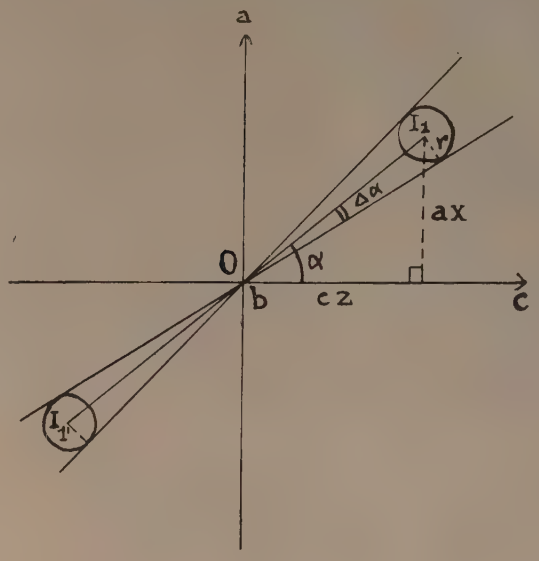


Fig. 4.

Toutes les quantités figurant au second membre de cette expression sont connues, on obtient les chiffres suivants :

$$\frac{\Delta(\operatorname{tg}^2\alpha)}{\operatorname{tg}^2\alpha} = 1{,}65\ \%\quad \operatorname{tg}^2\alpha = 0{,}400\quad \Delta(\operatorname{tg}^2\alpha) = 0{,}0066.$$

et les limites d'erreur de $\operatorname{tg}^2\alpha$ auxquelles correspondent celles de α :

$$\begin{cases} 0{,}393 < \operatorname{tg}^2\alpha < 0{,}407 \\ 32°6' < \alpha < 32°31'42''. \end{cases}$$

Notons que la valeur minimale de $\operatorname{tg}^2\alpha$, déduite des paramètres fournis par Ferrari ([19]) et Harris, Mack et Blake ([20]), soit 0,395, est comprise dans cet intervalle.

d) *Précision des données magnétiques.*

L'erreur relative, commise sur le rapport $\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c}$, est la somme de celles qui affectent chacun de ses termes, soit : 0,86 % + 0,88 % = 1,74 %; d'après le paragraphe *b* et le tableau des mesures.

Il en découle l'erreur absolue : $\Delta\left(\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c}\right) = 0{,}0064$, et les limites du rapport considéré : 0,359 et 0,372.

En comparant les deux domaines de valeurs ainsi définis :

$$0{,}359 < \frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c} < 0{,}372 \qquad 0{,}393 < \mathrm{tg}^2\,\alpha < 0{,}407$$

on constate qu'il n'y a pas de partie commune dans laquelle l'égalité des deux expressions puisse être observée.

Si l'on calcule la valeur expérimentale maximale du rapport $\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c}$, en utilisant les chiffres extrêmes obtenus au cours de nos mesures pour chacun de ses termes, on trouve 0,379. Ce chiffre reste en dehors des limites de $\mathrm{tg}^2\alpha$. En outre, si l'on double l'évaluation de l'erreur sur les données cristallographiques, en admettant qu'elle ait été sous-estimée par les auteurs, la valeur minimale de $\mathrm{tg}^2\alpha$ étant alors ramenée à 0,386, les considérations, qui viennent d'être énoncées, ne sont pas modifiées.

3. — *Examen de données magnétiques antérieures.*

Avant d'essayer d'interpréter ces conclusions, signalons les mémoires, publiés en 1945 et 1948, dans lesquels RAMACHANDRA RAO et VENKATARAMIAH [22] traitent des propriétés magnétiques de l'iode. Leurs mesures d'anisotropie, effectuées sur cinq cristaux obtenus par sublimation, fournissent les valeurs moyennes des trois anisotropies cristallines, rapportées à la masse unité. Nous les avons multipliées par la masse moléculaire de l'iode afin de les comparer ci-dessous aux nôtres (relatives à la masse d'une molécule).

Anisotropies cristallines	$\chi_b - \chi_c$	$\chi_a - \chi_c$	$\chi_b - \chi_a$
VILLEPIN	— 13,3350	— 8,4595	— 4,8755
RAMACHANDRA RAO et VENKATARAMIAH	8,884	3,046	5,838

On constate que, dans chaque colonne, les signes des anisotropies sont opposés et leurs valeurs absolues très dissemblables.

Ces auteurs, supposant que la molécule possède la symétrie de révolution, calculent un angle $\alpha'' = 39°2'$ à partir de l'égalité :

$$\mathrm{tg}^2\,\alpha'' = \frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c} = 0{,}65714.$$

Ce résultat est bien différent de l'angle α, déterminé à l'aide des rayons X, qui vaut, rappelons-le, $32°18'56''$ ($\mathrm{tg}^2\alpha = 0{,}400$).

Un examen attentif du tableau ci-dessus laisse apparaître la possibilité d'une confusion entre les axes b et c. Si, l'admettant, on intervertit ces axes, les valeurs, mentionnées dans la seconde ligne, sont ainsi modifiées :

Anisotropies cristallines	$\chi_b - \chi_c$	$\chi_a - \chi_c$	$\chi_b - \chi_a$
VILLEPIN	— 13,3350	— 8,4595	— 4,8755
RAMACHANDRA RAO et VENKATARAMIAH [22]	— 8,884	— 5,838	— 3,046
Valeurs corrigées	— 13,326	— 8,757	— 4,569

Après permutation des axes b et c, les signes des anisotropies concordent, on n'observe plus qu'un écart entre leurs valeurs absolues, sensiblement constant pour les trois couples et de l'ordre de 33 % de nos résultats. En effet, ainsi que l'indique le tableau, les deux séries de valeurs deviennent tout à fait comparables si l'on corrige celles de la seconde ligne en les multipliant par 3/2.

Les auteurs précisent que leurs résultats sont déduits de mesures absolues. Réalisées par la méthode de KRISHNAN, elles ont été complétées par les mesures de la constante de torsion des fils de quartz employés pour les suspensions, et de l'induction magnétique. Une estimation erronée de ces deux grandeurs pourrait expliquer ce décalage systématique.

Quelle qu'en soit la cause, celui-ci disparaît dans le calcul du rapport :

$$\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c} = 0{,}343.$$

La dispersion expérimentale peut, d'après le détail des mesures, être évaluée à $\pm 0{,}027$. Les limites correspondantes du rapport considéré sont :

$$0{,}316 < \frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c} < 0{,}370.$$

Le domaine de valeurs ainsi fixé pour $\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c}$ englobe à peu près entièrement celui correspondant à nos propres mesures, en restant distinct, dans toute son étendue, de celui défini pour $\mathrm{tg}^2\alpha$ à l'aide des rayons X.

Cette étude critique des données cristallographiques (trois déterminations indépendantes et concordantes) et magnétiques montre que les domaines de valeurs attribuables aux expressions $\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c}$ et $\mathrm{tg}^2\alpha$ restent totalement extérieurs l'un à l'autre. Et ceci malgré

une exagération volontaire et importante de limites d'erreur pourtant déjà raisonnablement évaluées et sans doute même surestimées en ce qui concerne les mesures magnétiques.

$$\left\{\begin{array}{l} \text{4 voisins dans sa propre couche } y = 0 \\ \\ \text{8 voisins symétriques deux à deux par rapport au plan } ac : \\ \text{4 } I^{\oplus} \text{ dans la couche } y = 1/2 \text{ et 4 } I^{\ominus} \text{ dans la couche } y = -1/2. \text{ etc...} \end{array}\right.$$

Les deux méthodes, cristallographique et magnétique, mènent donc à des résultats qui semblent inconciliables. Dans le paragraphe suivant, nous proposons une interprétation des propriétés magnétiques capable de lever cette contradiction.

V. — Nouvel essai d'interprétation des résultats magnétiques.

L'angle α'', déduit des mesures magnétiques à l'aide de la relation $\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_b - \chi_c} = \mathrm{tg}^2\alpha''$, diffère nettement de l'angle α déterminé par les rayons X.

Ce fait conduit à admettre, qu'en ce qui concerne ses propriétés magnétiques, la molécule ne possède pas la symétrie de révolution.

Il nous a semblé naturel d'examiner si les interactions s'exerçant entre ses atomes et ceux des molécules voisines ne pouvaient pas raisonnablement rendre compte d'une telle absence de symétrie. Nous essaierons dans ce qui suit de préciser cette idée.

1. — *Examen de la structure cristalline de l'iode.*

D'après les données cristallographiques ([21]), les molécules d'iode sont situées dans des couches parallèles au plan *ac* et distantes de *b*/2; la maille cristalline peut être représentée par le schéma suivant :

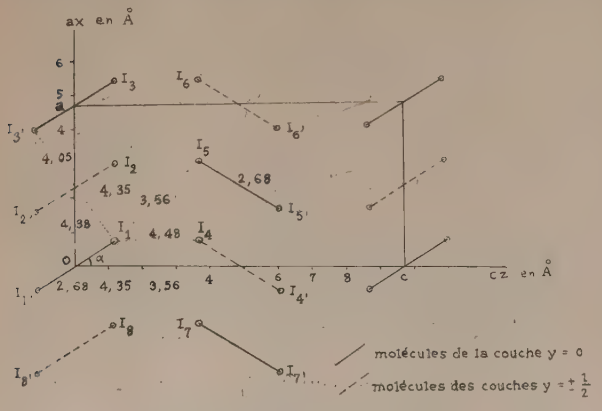


Fig. 5.

On constate que le voisinage (*) d'un atome d'iode, I_1 par exemple, se compose essentiellement des atomes classés ci-dessous dans l'ordre des distances croissantes.

$$\left\{\begin{array}{l} I_{1'} \text{ (deuxième atome de la molécule) situé à 2,68 Å} \\ I_5 \text{ et } I_7 \text{ à 3,56 Å} \\ I_{3'} \text{ à 4,05 Å} \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} I_2^{\oplus} \text{ et } I_2^{\ominus},\ I_8^{\oplus} \text{ et } I_8^{\ominus} \text{ à 4,35 Å} \\ I_{2'}^{\oplus} \text{ et } I_{2'}^{\ominus} \text{ à 4,38 Å} \\ I_4^{\oplus} \text{ et } I_4^{\ominus} \text{ à 4,48 Å} \end{array}\right.$$

Il est probable qu'en particulier l'influence des deux atomes à 3,56 Å n'est pas négligeable devant celle du second atome de la molécule.

Pour évaluer la contribution de ces atomes à l'anisotropie de la molécule, nous allons appliquer aux interactions une méthode analogue à celle que nous avons développée pour les liaisons intramoléculaires dans notre étude générale.

Il n'est évidemment pas possible de mener ce calcul sans adopter des conventions permettant de déterminer l'ordre de grandeur de ces interactions.

Nous admettrons ainsi que les forces d'interaction des deux atomes I_1 et I_n, fonctions inverses de leur distance, s'exercent dans la direction passant par les noyaux des atomes et que la perturbation, créée par I_n dans la répartition électronique à l'intérieur de I_1 (donc de la molécule $I_{1'} - I_1$), possède la symétrie de révolution autour de cette direction. On peut alors traiter cette perturbation comme un élément anisotrope de la molécule, dont les susceptibilités principales seront $(K_x)_n$ le long de l'axe $I_1 - I_n$ et $(K_y)_n = (K_z)_n$ normalement à cette direction.

Précisons que ces susceptibilités ne tiennent compte que de la perturbation créée par I_n dans I_1. Dans le cas, dont l'iodoforme CHI_3 est un exemple, où des interactions intramoléculaires peuvent être envisagées il conviendra de tenir compte également de l'action réciproque de I_1 sur I_n, reportée ici sur la molécule à laquelle appartient I_n.

2. — *Choix des axes principaux de la molécule.*

Les éléments anisotropes de la molécule sont maintenant le groupement anisotrope que désigne la « liaison I — I » et les interactions. La direction $I_{1'} - I_1$ est l'un des axes principaux magnétiques de la liaison unissant ces deux atomes, la position des deux autres, situés dans le plan normal au premier, n'est pas définie.

(*) Le mot « voisinage » désigne l'ensemble des atomes voisins d'un atome I donné.

Les voisinages des atomes $I_{1'}$ et I_1 ont un axe de symétrie binaire parallèle à l'axe *b* et par conséquent perpendiculaire à $I_{1'} — I_1$. Cet axe de symétrie, commun à tous les éléments anisotropes de la molécule, est donc son axe principal magnétique ON. Les deux autres axes principaux moléculaires OL et OM sont situés dans le plan *ac* mais la direction $I_{1'} — I_1$, n'étant pas un axe de symétrie pour « le voisinage » de la molécule, n'est pas un axe principal moléculaire.

3. — *Mise en équation de ces diverses données.*

Soit α' l'angle que fait OL avec la direction Oc. Les positions relatives des systèmes d'axes cristallographiques et magnétiques sont résumées dans la figure 6.

La composition des anisotropies élémentaires $(K_x — K_z)_n$, $(K_y — K_z)_n$ d'une part et moléculaires d'autre part, suivant les axes du référentiel *Ocab*,

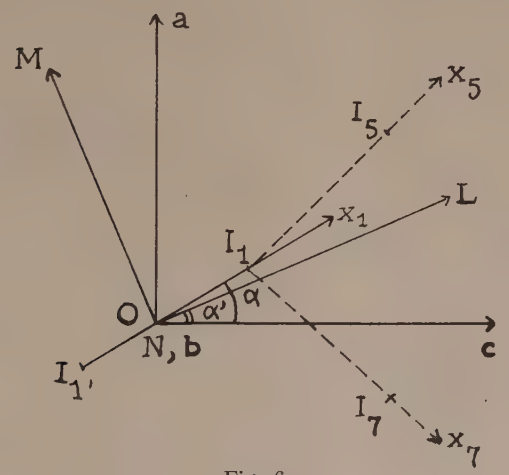


Fig. 6.

conduit au double système d'équations déjà établies, dans notre exposé général de la méthode. Nous y avons, en effet, traité le cas d'un composé orthorhombique dont la molécule admet un axe binaire de symétrie ON parallèle à l'axe de suspension *Ob*. C'est celui de l'iode avec deux particularités supplémentaires simplifiant la forme du système II.

— Tous les éléments anisotropes de la molécule (liaison ou interaction) possèdent une symétrie de révolution autour de leur axe principal *Ox* :

$$(K_y — K_z)_n = 0 \qquad \text{quel que soit } n.$$

— La liaison $I_{1'} — I_1$ et les interactions (entre atomes distants de 3,56 ou 4,05 Å) prises en considération dans la discussion suivante, sont dans le plan *ac*. Il en résulte pour ces éléments anisotropes :

$$(\gamma_x)_n = 0$$

Le double système d'équations, est finalement le suivant :

Système I

$$(K_L — K_M) \cos 2\alpha' = \chi_c — \chi_a = \sum_n [(\alpha_x^2 — \beta_x^2)(K_x — K_z)]_n \qquad (1')$$

$$(K_L — K_N) \sin^2 \alpha' + (K_M — K_N) \cos^2 \alpha' = \chi_a — \chi_b = \sum_n [\beta_x^2 (K_x — K_z)]_n \qquad (2')$$

$$— (K_L — K_N) \cos^2 \alpha' — (K_M — K_N) \sin^2 \alpha' = \chi_b — \chi_c = \sum_n [— \alpha_x^2 (K_x — K_z)]_n \qquad (3')$$

$$\frac{K_L — K_M}{2} \sin 2\alpha' = \sum_n [\alpha_x \beta_x (K_x — K)_z]_n \qquad (4')$$

Système II

L'équation (5') tirée de (2') et (3') pourra également être utile :

$$(K_L — K_N) + (K_M — K_N) = (\chi_a — \chi_b) + (\chi_c — \chi_b) = \sum_n (K_x — K_z)_n. \qquad (5')$$

En se reportant aux données cristallographiques, on calcule, pour chacun des éléments anisotropes de la molécule, les coefficients de $(K_x — K_z)_n$ figurant dans le système II. Leurs valeurs numériques sont réunies dans le tableau suivant.

Les directions des perturbations intéressant $I_{1'}$ sont parallèles à celles qui viennent d'être définies pour I_1. Pour tenir compte des premières on doublera les coefficients des anisotropies $(K_x — K_z)_n$, calculés ci-après.

Élément anisotrope	Coordonnées paramétriques		Distance $I_1 - I_n$ en Å	$(\alpha_x^2)_n$	$(\beta_x^2)_n$	$(\alpha_x^2 - \beta_x^2)_n$	$(\alpha_x\beta_x)_n$
	$z(Oc)$	$x(Oa)$					
$I_{1'} - I_1$	0,2312	0,2986	2,68	0,71422	0,28578	0,42844	0,45178
$I_1 - I_5$ (*) $I_1 - I_7$ (*)	0,2688 0,2688	1/2 — 1/2	3,56 3,56	1,09290	0,90710	0,18580	0
$I_1 - I_{3'}$	— 0,2312	0,7014	4,05	0,311745	0,688255	— 0,37650	— 0,46322

(*) I_5 et I_7 étant situés à la même distance de I_1, leur influence sur cet atome est la même, d'après les hypothèses précédentes, et : $(K_x - K_z)_7 = (K_x - K_z)_5$.

Ces valeurs numériques, introduites dans les équations des systèmes I et II, conduisent aux deux séries d'égalités :

Système I

$$(K_L - K_M)\cos 2\alpha' = \chi_c - \chi_a = 0{,}42844\,(K_x - K_z)_1 + 0{,}37160\,(K_x - K_z)_5 - 0{,}75300\,(K_x - K_z)_{3'} \quad (1')$$

$$(K_L - K_N)\sin^2\alpha' + (K_M - K_N)\cos^2\alpha' = \chi_a - \chi_b = 0{,}28578\,(K_x - K_z)_1 + 1{,}81420\,(K_x - K_z)_5 + 1{,}37651\,(K_x - K_z)_{3'} \quad (2')$$

$$(K_L - K_N)\cos^2\alpha' + (K_M - K_N)\sin^2\alpha' = \chi_c - \chi_b = 0{,}71422\,(K_x - K_z)_1 + 2{,}18580\,(K_x - K_z)_5 + 0{,}62349\,(K_x - K_z)_{3'} \quad (3')$$

$$\frac{(K_L - K_M)}{2}\sin 2\alpha' = \frac{\chi_c - \chi_a}{2}\operatorname{tg} 2\alpha' = 0{,}45178\,(K_x - K_z)_1 - 0{,}92644\,(K_x - K_z)_{3'} \quad (4')$$

Système II

$$(K_L - K_N) + (K_M - K_N) = (\chi_a - \chi_b) + (\chi_c - \chi_b) = (K_x - K_z)_1 + 4(K_x - K_z)_5 + 2(K_x - K_z)_{3'} \quad (5')$$

4. — *Résolution et discussion de ces systèmes.*

Le système I comprend deux équations indépendantes pour trois inconnues $(K_M - K_N)$, $(K_L - K_N)$ et α', le système II doit donc être résolu d'abord pour calculer α'. Grâce à ses trois équations indépendantes, on peut déterminer l'angle α', l'anisotropie $(K_x - K_z)_1$ de la liaison $I_{1'} - I_1$ ainsi que l'anisotropie $(K_x - K_z)_5$ d'interaction entre I_1, $I_{1'}$ et leurs voisins respectifs situés à 3,56 Å. L'anisotropie $(K_x - K_z)_{3'}$ d'interaction, due aux atomes situés à 4,05 Å de I_1 ou $I_{1'}$, est inférieure en valeur absolue à $(K_x - K_z)_5$, est-elle négligeable devant celle-ci et à plus forte raison en regard de l'anisotropie $(K_x - K_z)_1$?

Nous nous proposons, en calculant α', $(K_x - K_z)_1$ et $(K_x - K_z)_5$, d'examiner dans quelle mesure les valeurs de ces trois inconnues sont influencées par la variation de $(K_x - K_z)_{3'}$ entre les limites fixées par la double inégalité : $0 < |(K_x - K_z)_{3'}| < (K_x - K_z)_5$.

Autrement dit : $(K_x - K_z)_{3'} = k(K_x - K_z)_5$ avec $0 < k < 1$.

Les anisotropies magnétiques, mesurées avec la meilleure précision, sont :

$$\begin{cases} \chi_a - \chi_b = 4{,}8755 = r \\ \chi_c - \chi_b = 13{,}3350 = s \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta r = 0{,}0415 \\ \Delta s = 0{,}1171 \end{cases}$$

Nous utiliserons donc les équations (2') et (3') :

$$\begin{cases} r = 4{,}8755 = 0{,}28578\,(K_x - K_z)_1 + (1{,}81420 + 1{,}37651\,k)(K_x - K_z)_5 & (2') \\ s = 13{,}3350 = 0{,}71422\,(K_x - K_z)_1 + (2{,}18580 + 0{,}62349\,k)(K_x - K_z)_5 & (3') \end{cases}$$

La résolution de ce système donne immédiatement :

$$(K_x - K_z)_1 = \frac{(1{,}81420 + 1{,}37651\,k)\,s - (2{,}18580 + 0{,}62349\,k)\,r}{0{,}67108 + 0{,}80495\,k}$$

$$(K_x - K_z)_5 = -\frac{0{,}28578\,s - 0{,}71422\,r}{0{,}67108 + 0{,}80495\,k}.$$

Ces solutions sont de la forme As — Br, leur préci- $K_L - K_M$ est donnée par l'équation (1') :

$$K_L - K_M = \frac{s - r}{\cos 2\alpha'} = (s - r)\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\alpha'} = \sqrt{(s - r)^2 + (Cs - Dr)^2}.$$

Avec :

$$d(K_L - K_M) = \frac{(s - r)(ds - dr) + (Cs - Dr)(Cds - Ddr)}{K_L - K_M} = (\cos 2\alpha' + C \sin 2\alpha')\, ds - (\cos 2\alpha' + D \sin 2\alpha')\, dr.$$

sion (*) est calculable à partir de l'expression

$$\Delta(K_x - K_z) = A\Delta s + B\Delta r,$$

puisque les coefficients A et B ne dépendent que du nombre k.

Comme le montre le tableau des mesures magnétiques, il est permis d'écrire :

$$\chi_c - \chi_a = (\chi_c - \chi_b) - (\chi_a - \chi_b) = s - r.$$

En tenant compte, dans l'équation (4'), de cette remarque et des expressions de $(K_x - K_z)_1$ et $(K_x - K_z)_5$ qui viennent d'être établies, on trouve,

$$\begin{cases} d(K_L - K_N) = \dfrac{(\cos 2\alpha' + C \sin 2\alpha' + 1)\, ds - (\cos 2\alpha' + D \sin 2\alpha' - 1)\, dr}{2} \\ d(K_M - K_M) = \dfrac{(1 - \cos 2\alpha' - C \sin 2\alpha')\, ds + (\cos 2\alpha' + D \sin 2\alpha' + 1)\, dr}{2}. \end{cases}$$

après réduction des coefficients de r et s :

$$\operatorname{tg} 2\alpha' = 2.\frac{(0{,}81964 + 0{,}88663\,k)\, s - (0{,}98750 + 0{,}94336\,k)\, r}{(0{,}67108 + 0{,}80495\,k)\,(s - r)}.$$

Posons :

$$C = 2.\frac{0{,}81964 + 0{,}88663\,k}{0{,}67108 + 0{,}80495\,k}$$

$$D = 2.\frac{0{,}98750 + 0{,}94336\,k}{0{,}67108 + 0{,}80495\,k}.$$

Il en résulte

$$\begin{cases} \operatorname{tg} 2\alpha' = \dfrac{Cs - Dr}{s - r} \\ d(\operatorname{tg} 2\alpha') = (D - C)\dfrac{rds - sdr}{(s - r)^2}. \end{cases}$$

Cette différentielle est de la forme $Eds - Fdr$, l'erreur commise sur l'évaluation de tg $2\alpha'$ peut être représentée par $\Delta(\operatorname{tg} 2\alpha') = |E|\Delta s + |F|\Delta r$.

(Cette remarque est valable pour toutes les anisotropies et susceptibilités principales déterminées ultérieurement, nous nous bornerons donc à préciser les coefficients E et F propres à chaque différentielle).

On peut calculer les limites correspondantes de α' et résoudre le système I. L'anisotropie moléculaire

Les deux autres anisotropies de la molécule se déduisent facilement de la valeur de $K_L - K_M$ et de l'équation (5') :

$$(K_L - K_N) + (K_M - K_N) = r + s$$

$$\begin{cases} K_L - K_N = \dfrac{r + s + (K_L - K_M)}{2} \\ K_M - K_N = \dfrac{r + s - (K_L - K_M)}{2}. \end{cases}$$

Les erreurs commises sur r, s et $(K_L - K_M)$ sont liées, il en découle :

Comme pour le cristal on obtient les suceptibilités principales de la molécule à partir de ses trois anisotropies principales et de la relation :

$$3\bar{\chi} = K_L + K_M + K_N = \sum_n (K_x + K_y + K_z)_n.$$

Il vient ainsi en remplaçant $(K_L - K_N)$ et $(K_M - K_N)$ par leur valeur en fonction de r, s et $(K_L - K_M)$:

$$\begin{cases} K_L = \bar{\chi} + \dfrac{r + s + 3(K_L - K_M)}{6} \\ K_M = \bar{\chi} + \dfrac{r + s - 3(K_L - K_M)}{6} \\ K_N = \bar{\chi} - \dfrac{r + s}{3} = \chi_b. \end{cases}$$

Leurs différentielles respectives sont :

$$\begin{cases} dK_L = d\bar{\chi} + \dfrac{(1 + 3\cos 2\alpha' + 3\,C \sin 2\alpha')\, ds + (1 - 3\cos 2\alpha' - 3\,D \sin 2\alpha')\, dr}{6} \\ dK_M = d\bar{\chi} + \dfrac{(1 - 3\cos 2\alpha' - 3\,C \sin 2\alpha')\, ds + (1 - 3\cos 2\alpha' - 3\,D \sin 2\alpha')\, dr}{6} \\ dK_N = d\bar{\chi} - \dfrac{dr + ds}{3} = d\chi_b. \end{cases}$$

(*) Cette évaluation et les suivantes ne tiennent compte que des erreurs provenant des mesures magnétiques, les données cristallographiques étant considérées comme exactes.

Le même procédé, appliqué aux susceptibilités principales des éléments anisotropes de la molécule, permet de calculer des sommes du type : $(K_i)_1 + (K_j)_5$ avec i ou $j = x, y, z$. Ces relations ne présentent pas d'intérêt pour la discussion en cours, mais pourraient compléter utilement d'autres systèmes analogues comportant ces mêmes inconnues.

Les deux séries de valeurs, calculées, pour $k = 0$ et $k = 1$, à l'aide de ces formules, sont rassemblées dans le tableau suivant.

Élément ou groupement anisotrope	Inconnue	$k = 0$		$k = 1$	
		Précision de la limite	Valeurs limites de l'inconnue		Précision de la limite
Liaison I — I	$(K_x - K_z)_1$	0,452	20,170	19,547	0,174
Interaction	$(K_x - K_z)_5$	0,094	— 0,490	— 0,224	0,043
Molécule	tg 2 α'	0,008	2,154	2,137	0,005
	α'	2′24″	32°33′2″	32°27′34″	1′29″
	$K_L - K_M$	0,437	20,093	19,957	0,411
	$K_L - K_N$	0,256	19,152	19,084	0,243
	$K_M - K_N$	0,181	— 0,941	— 0,873	0,168
	K_L	0,7	— 70,1	— 70,2	0,7
	K_M	0,7	— 90,2	— 90,1	0,7
	K_N	0,5	— 89,3	— 89,3	0,5

La remarque concernant la surestimation probable de l'erreur, faite à propos des anisotropies du cristal reste valable pour ces chiffres.

L'essentiel des résultats fournis par l'étude magnétique de l'iode peut être ainsi résumé.

Si, négligeant toute interaction, l'on identifie la molécule au seul groupement anisotrope « liaison $I_{1'} — I_1$ » (comprenant les doublets portés par les atomes d'iode et la liaison σ qui les unit), elle doit présenter les mêmes singularités que cette liaison :

a) Son axe principal OL, parallèle à la direction $I_{1'} — I_1$, fait avec l'axe c l'angle α déterminé par les rayons X.

b) Elle possède une symétrie de révolution autour de cet axe OL.

Nous avons montré que la coexistence de ces deux particularités, par conséquent cette conception de la molécule, est inconciliable avec les résultats expérimentaux magnétiques. Si la première propriété est admise, la molécule ne peut jouir de la symétrie de révolution et, si celle-ci lui est concédée, l'angle α'' des axes OL et c est différent de α (leurs domaines de valeurs respectifs, si largement qu'ils soient déduits des incertitudes expérimentales, restent entièrement distincts).

L'absence de la première propriété s'explique au contraire chez une molécule représentant la liaison $I_{1'} — I_1$ perturbée par les interactions s'exerçant entre ces atomes et leurs voisins les plus proches. On conçoit, en effet, aisément que l'axe de symétrie $I_{1'} — I_1$ ne puisse demeurer un axe binaire de symétrie électronique, pour une telle molécule, que dans l'unique cas où l'ensemble des atomes, perturbant la répartition électronique à l'intérieur du groupement « liaison $I_{1'} — I_1$ » admet la direction $I_{1'} — I_1$ pour axe de symétrie.

D'après l'analyse aux rayons X de sa structure cristalline, il n'en est pas ainsi pour l'iode, nous l'avons vu. Il est donc naturel de constater que l'axe principal magnétique OL de la molécule (liaison $I_{1'} — I_1$ + interactions), qui n'est autre que l'un de ses axes de symétrie électronique, est distinct de $I_{1'} — I_1$.

L'importance de cette discrimination doit cependant rester faible ainsi que l'est vraisemblablement l'influence des atomes extérieurs à la liaison $I_{1'} — I_1$ devant l'interaction mutuelle de ceux qui la forment.

Cependant, elle dépend également, en particulier, de la position de l'axe de symétrie de ces interactions par rapport à la direction $I_{1'} — I_1$ et l'angle de ces deux directions peut être grand. Si l'on considère, pour l'iode, les quatre interactions pour lesquelles I — I = 3,56 Å, leurs axes de symétrie sont les axes cristallographiques a, b, c et cet angle atteint la valeur notable de 32°18′56″, celle de l'angle α.

La méthode de calcul que nous avons proposée, pour tenir compte de tous les éléments anisotropes de la molécule, permet, dans le cas où ces derniers comprennent les quatre interactions entre atomes distants de 3,56 Å, de déterminer :

— L'anisotropie de la liaison $I_{1'} — I_1$.

— L'anisotropie correspondant à une interaction intermoléculaire.

— Toutes les caractéristiques principales de la molécule.

Ces valeurs déduites, pour $k = 0$, des systèmes d'équations établis en considérant également les interactions de seconde importance (I — I = 4,05 Å), sont réunies dans le tableau précédent. Les chiffres relatifs au cas extrême, pour lequel $k = 1$, n'y figurent que dans le but d'indiquer le sens de variation des inconnues lorsque ces dernières interactions ne sont pas négligées.

On constate ainsi que les valeurs absolues des anisotropies, obtenues pour $k = 0$, sont des estimations maximales peu influencées par l'intervention des interactions de second ordre (sauf celle de l'anisotropie d'interaction dont l'ordre de grandeur est cependant conservé).

L'anisotropie du groupement « liaison $I_{1'} — I_1$ », ainsi estimée, est :

$$(K_x — K_y)_1 = (K_x — K_z)_1 = 20{,}1697.$$

Elle peut être rapprochée de la valeur prévue par les calculs théoriques de Baudet (9) utilisant la méthode des variations. Remarquant que la meilleure évaluation de la susceptibilité moyenne de l'iode est réalisée lorsque les orbitales *s* et *p* ne sont pas hybridées, Baudet retient cette hypothèse et calcule l'anisotropie de la liaison I — I d'après la formule :

$$(K_x — K_z)_1 = (K_x — K_z)_{\text{liaison } \sigma} — 2(K_x — K_z)_{\text{doublet } p} = 5{,}17 — 2(— 3{,}53) = 12{,}23.$$

On notera que, si cette estimation théorique apparaît un peu faible, comparée à la première, leurs signes sont identiques.

Les déterminations des caractéristiques principales de la molécule suscitent peu de remarques.

L'axe moléculaire OL étant distinct de la liaison $I_{1'} — I_1$, ainsi que nous l'avons souligné, il est naturel de l'en discerner par le calcul; l'angle $\alpha' — \alpha$ de ces directions, environ 14′, semble admissible.

Les trois susceptibilités principales de la molécule sont différentes. K_N, identique à la susceptibilité principale χ_b du cristal, est indépendante de la composition de la molécule. L'influence des interactions, s'exerçant dans le plan *ac* contenant K_L et K_M, se répartit entre ces dernières en restant faible devant la répercussion de l'erreur accompagnant la détermination de $\overline{\chi}$.

Ajoutons que l'étude magnétique du soufre et de l'hexachloroéthane, dont le système cristallin est également orthorhombique, conduit à des résultats similaires qui seront exposés dans un prochain chapitre.

APPENDICE I

Les constantes magnétiques figurant dans les tables étant exprimées en unités électromagnétiques C.G.S., il n'est pas inutile de rappeler la correspondance existant entre ces valeurs et celles obtenues dans le système de Giorgi rationalisé.

Un volume V d'une substance quelconque, placé dans une induction $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ (μ_0 = perméabilité magnétique du vide $= 4\pi.10^{-7}$), acquiert un moment magnétique $\vec{\mathfrak{M}}$.

On admet que le vecteur induction magnétique $\mathbf{B}_m$, à l'intérieur de la substance, est représenté par la somme vectorielle :

$$\mathbf{B}_m = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{I})$$

$\mathbf{I} = \dfrac{\vec{\mathfrak{M}}}{V}$ = *intensité d'aimantation* = moment magnétique acquis par l'unité de volume de la substance, le champ étant H.

L'expérience montre qu'on peut écrire : $\mathbf{I} = \varkappa \mathbf{H}$

$\varkappa$ = *susceptibilité magnétique volumique* de la substance = moment magnétique de la substance par unité de volume et par unité de champ.

$\mathbf{I}$ et $\mathbf{H}$ étant exprimés dans les mêmes unités, $\varkappa$ est sans dimension.

Le moment magnétique et la susceptibilité, relatifs à différentes quantités de substance, sont désignés par les symboles suivants :

Quantité de substance	Moment magnétique	Susceptibilité magnétique = moment magnétique par unité de champ
L'unité de volume = 1 m³	$\mathbf{I}$	$\varkappa = \dfrac{\mathbf{I}}{\mathbf{H}}$ = susceptibilité *volumique*
L'unité de masse = 1 kg	$\vec{\mathfrak{M}} = \dfrac{1}{\rho}\mathbf{I}$	$\chi_m = \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\mathbf{I}}{\mathbf{H}}$ = susceptibilité *massique*
La masse d'1 mole = M_0kg	$\mathbf{M} = \dfrac{M_0}{\rho}\mathbf{I}$	$\chi = \dfrac{M_0}{\rho}\dfrac{\mathbf{I}}{\mathbf{H}}$ = susceptibilité *molaire*

ρ = masse spécifique de la substance = $\dfrac{m}{V}$; M_0 = masse molaire de la substance.

Équations dimensionnelles et unités de ces grandeurs dans le système Giorgi :

						Valeur en u.é.m. C.G.S.
H	L^{-1}	M^0	T^{-1}	Q^1	ampère.mètre^{-1}	10^{-3}
B	L^0	M^1	T^{-1}	Q^{-1}	weber.mètre^{-2}	10^4
$\vec{\mathfrak{M}}$	L^2	M^0	T^{-1}	Q^1	ampère.mètre^2	10^3
I	L^{-1}	M^0	T^{-1}	Q^1	ampère.mètre^{-1}	10^{-3}
$\varkappa$	L^0	M^0	T^0	Q^0	nombre	$(4\pi)^{-1}$
χ_m	L^3	M^{-1}	T^0	Q^0	mètre^3.kilog^{-1}	$(4\pi)^{-1}.10^3$
χ	L^3	M^0	T^0	Q^0	mètre^3.mole^{-1}	$(4\pi)^{-1}.10^6$

Pour faciliter la lecture des résultats, compte tenu de la remarque initiale, toutes les susceptibilités magnétiques seront données :

en unités électromagnétiques cgs au facteur 10^{-6} *près*, autrement dit, *en unités du système de* Giorgi *rationalisé* ($m^3.mole^{-1}$) *au facteur* $4\pi.10^{-12}$ *près.*

APPENDICE II

Ce dénominateur D est le déterminant formé par les coefficients de l et m dans les équations (1) et (4) :

$$D = \alpha_L\beta_L(\alpha_M{}^2 - \beta_M{}^2) - \alpha_M\beta_M(\alpha_L{}^2 - \beta_L{}^2).$$

Développons cette expression et groupons différemment ses termes, elle devient :

$$D = -(\alpha_L\alpha_M + \beta_L\beta_M)(\alpha_L\beta_M - \alpha_M\beta_L).$$

D'après les relations :

$$\begin{cases} -(\alpha_L\alpha_M + \beta_L\beta_M) = \gamma_L\gamma_M. \\ \alpha_L\beta_M - \alpha_M\beta_L = \gamma_N. \end{cases}$$

On peut écrire :

$$D = \gamma_L\gamma_M\gamma_N.$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Langevin. — *Ann. chim. phys.*, 1905, **5**, 70; *J. Phys.*, 1905, **4**, 678.
(2) J. H. Van Vleck. — *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford Univ. Press., 1932.
(3) L. Pauling. — *Proc. Roy. Soc.*, London., 1927, A **114**, 181.
(4) J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.
(5) E. C. Stoner. — *Magnetism and Matter*, Cambridge, 1934.
(6) D. R. Hartree. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **141**, 282.
(7) R. Ganz et B. Mrowka. — *Königsberger Gelihrte Ges. Nachr.*, 1935, **12**, 1.
(8) J. Guy et J. Tillieu. — *C. R.*, 1954, **239**, 1203; 1954, **239**, 1283; 1955, **240**, 1402; 1956, **242**, 1279; 1956, **242**, 1436.
(9) J. Baudet. — *Thèse*, Bordeaux, 1961.
(10) P. Pascal. — *Ann. chim. phys.*, 1910, **19**, 5; 1912, **25**, 289; 1913, **29**, 218.
(11) A. Pacault. — *Thèse*, Paris, 1946; *Ann. Chimie*, Paris, 1946, **1**, 527.
(12) J. Hoarau, *Thèse*, Paris, 1954; *Ann. Chimie*, Paris, 1956, **1**, 544.
(13) F. London. — *J. Phys. radium.*, 1937, **8**, 397; *C. R.*, 1937, **205**, 28.
(14) K. Lonsdale et K. S. Krishnan. — *Proc. Roy. Soc.* London, 1936, A **156**, 597.
(15) K. S. Krishnan et S. Banerjee. — *Phil. Trans. Roy. Soc.* London., 1934, A **234**, 265.
(16) N. Lumbroso. — *Thèse*, Paris, 1955.
(17) B. Lemanceau. — *Thèse*, Bordeaux, 1958.
(18) E. Poquet. — *Thèse*, Bordeaux, (à paraître).
(19) A. Ferrari. — *Atti. Acad. Lincei.*, 1927, (6), **5**, 582.
(20) P. M. Harris, E. Mack, et F. C. Blake. — *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 1583.
(21) A. I. Kitaïgorodskii, T. L. Khotsyanova et Y. Struchkov. — *Zh. fiz. Khim.*, 1953, **27**, 780.
(22) S. Ramachandra Rao et H. S. Venkataramiah. — *Current Sci.*, 1945, **14**, 195; *J. Mysore Univ.*, 1948, **8**, 39.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*
Dépôt légal 3e trimestre 1962. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES.

Printed in France.

II ETUDE MAGNETIQUE DU SOUFRE

L'étude du soufre conduit aux anisotropies élémentaires et moléculaires suivantes qui paraissent les plus vraisemblables, compte tenu de la discussion qui suit :

Elément ou groupement anisotrope (y↑, z, x→)	$K_x - K_z$	$K_y - K_z$	K_x	K_y	K_z
Liaison S— S→x	> 11,88				
Groupement relatif à l'atome S_4 (doublets, S_4, x, S, S)	7,87	4,01	- 11,77	- 15,63	- 19,64
Molécule S_8	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
	- 9,358	5,092	- 133,4	- 118,9	- 124,0

Dans les conditions de cette étude (pression atmosphérique et température ordinaire), la forme cristalline énantiotrope stable du soufre est orthorhombique.

La structure cristalline du soufre orthorhombique a été décrite en 1935 par Warren et Burwell [23]. En 1951 U. Ventriglia [24] démontre que la structure proposée est la seule compatible avec les données des rayons X. La maille contient 128 atomes de soufre groupés en 16 molécules. Si l'on relie les centres des 8 atomes constituant une molécule de soufre, on obtient un cycle gauche qui admet un axe binaire de symétrie parallèle à l'axe cristallographique c. Cette répartition dans la maille correspond à 4 atomes S_1, S_2, S_3, S_4 non équivalents dont chacun possède 32 homologues occupant les positions 32 (h).*

S.C. Abrahams [25] reprend la détermination de cette structure en 1955 et parvient aux mêmes conclusions.

Les dimensions a, b, c, de la maille orthorhombique ainsi que les coordonnées paramétriques x, y, z, des 4 atomes de soufre, indépendants du point de vue de la symétrie, ont été estimées par ces auteurs. Elles forment les 3 séries de valeurs numériques suivantes.

(*)

$$x\ y\ z\ ;\ \bar{x}\ y\ \bar{z}\ ;\ \frac{1}{4}-x\ \ \frac{1}{4}-y\ \ \frac{1}{4}-z\ ;\ \ \frac{1}{4}+x\ \ \frac{1}{4}-y\ \ \frac{1}{4}+z$$

$$\bar{x}\ \bar{y}\ z\ ;\ x\ \bar{y}\ \bar{z}\ ;\ \frac{1}{4}+x\ \ \frac{1}{4}+y\ \ \frac{1}{4}-z\ ;\ \ \frac{1}{4}-x\ \ \frac{1}{4}+y\ \ \frac{1}{4}+z$$

et les 24 positions obtenues à partir de ces huit par translation $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)$.

Tableau 1

Auteurs	Warren et Burwell [23] (1935)			Ventriglia [24] (1951)			Abrahams [25] (1955)		
Dimensions de la maille	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	10,48 Aº	12,92 Aº	24,55 Aº	10,48 Aº	12,92 Aº	24,55 Aº	10,437 Aº	12,845 Aº	24,369 Aº
Coordonnées paramétriques	x	y	z	x	y	z	x	y	z
S_1	- 0,017	0,083	0,072	- 0,017	0,083	0,062	- 0,0196	0,0776	0,0766
S_2	- 0,094	0,161	0,200	- 0,092	0,162	0,187	- 0,0906	0,1551	0,2013
S_3	- 0,167	0,105	0,125	- 0,167	0,105	0,125	- 0,1681	0,1045	0,1290
S_4	- 0,094	0,028	0,250	- 0,092	0,028	0,250	- 0,0888	0,0323	0,2540

Nous avons vérifié que les conclusions de la discussion exposée plus loin sont indifférentes aux choix de l'une ou l'autre de ces séries de valeurs numériques, nous adopterons donc pour nos calculs la série la plus récente.

A) PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Une solution bouillante de soufre dans le sulfure de carbone est filtrée à chaud et abandonnée au refroidissement. Les cristaux qui se déposent sont recueillis, essorés et soumis à deux nouvelles cristallisations.

Les monocristaux sont préparés, à partir du soufre ainsi purifié, comme dans le cas de l'iode bisublimé (le solvant reste un mélange de sulfure de carbone et de chloroforme).

Les faces toujours présentes dans les cristaux utilisés pour les mesures sont : c (001) , p (111), s (113) et n (011).

Quel que soit l'axe de suspension, le collage du fil a toujours été effectué, le cristal reposant sur sa face (001).

L'axe cristallographique c est donc vertical, l'axe a est parallèle à l'arête d'intersection de 2 faces n (011). L'axe b est naturellement dirigé suivant la normale à cette arête dans le plan horizontal.

Ainsi que l'indique Groth [26] (1906), il existe dans ce cristal un plan de clivage imparfait normal à l'axe c.

B) MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES CRISTALLINES

Les masses des six cristaux utilisés sont comprises entre 61 et 91 mg et n'ont pas varié après la mesure de l'angle critique α_c .

Le corps de référence, employé pour l'étalonnage des 4 fils de suspension, est le dibenzyle.

La molécule S_8 de soufre a pour masse : $M_* = 256{,}528 \times 10^{-3}$ Kg.

L'anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe de suspension j est donc :

$$\Delta\chi_{\text{soufre i}} = 78{,}6 \times \frac{256{,}528 \times 10^{-3}}{182{,}252 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{\text{soufre i}}}{\rho_{\text{dib. b.}}} \cos 2\varphi_{\text{le}} \qquad (i = R, S, T)$$

La correspondance des systèmes d'axes, observée dans ce cas particulier, est indiquée, avec les résultats des mesures magnétiques, dans le Tableau 2.

L'étude magnétique du cristal est donc effectuée en utilisant uniquement les notations relatives au système d'axes a, b, c.

Tableau 2

Axe de suspension	O R	O S	O T
Axe principal magnétique	O X	O Y	O Z
Axe cristallographique	a	b	c
Angle d'équilibre φ_{le}	$\pi/2$	0	$\pi/2$
Signe de $\Delta\chi_{\text{soufre i}}$	$\chi_b - \chi_c < 0$	$\chi_c - \chi_a > 0$	$\chi_a - \chi_b < 0$
Numéro du cristal	$\frac{\rho_{\text{soufre a}}}{\rho_{\text{dib.b}}}$	$\frac{\rho_{\text{soufre b}}}{\rho_{\text{dib.b}}}$	$\frac{\rho_{\text{soufre c}}}{\rho_{\text{dib.b}}}$
1	0,00291	0,03417	0,03037
2	0,00364 *	0,03519	0,03179
3	0,00481	0,03453	0,03130
4	0,00367 *	0,03581	0,03137
5	0,00366 *	0,03488	0,03073
6	0,00282	0,03483	0,03190
Moyenne	0,00359	0,03490	0,03124
Dispersion expérimentale absolue	0,00048	0,00040	0,00046
Dispersion expérimentale relative	13,37%	1,14%	1,47%

La dispersion expérimentale est un peu plus grande que dans le cas de l'iode pour lequel les difficultés expérimentales sont moindres.

En effet, pour exécuter une suspension parfaite, il faut que la direction du fil soutenant le cristal soit parallèle à l'axe de suspension choisi et passe par le centre de gravité du cristal. Cette seconde condition est parfois difficile à réaliser si le cristal présente un aspect irrégulier dû au nombre assez important de ses facettes, c'est le cas du soufre.

C'est ainsi que, malgré la faible valeur de l'anisotropie correspondante qui rend sa mesure délicate, nous avons également évalué avec soin le rapport $\frac{\rho_{\text{soufre a}}}{\rho_{\text{dib.b}}} = 0{,}00359$ afin

de le comparer à la différence $\frac{\rho_{soufre\ b}}{\rho_{dib.b}} - \frac{\rho_{soufre\ c}}{\rho_{dib.b}} = 0{,}00366$

Ces deux valeurs moyennes sont à peu près équivalentes, il faut noter en outre que la valeur 0,00366 de la seconde est précisément la moyenne des trois mesures concordantes (signalées par un astérisque) réalisées pour la première. Nous utiliserons donc exclusivement cette valeur par la suite. D'ailleurs les dispersions expérimentales absolue et relative, évaluées dans cette hypothèse, sont respectivement égales à 0,00046 et 12,56 %, par conséquent légèrement inférieures à celles calculées pour la valeur 0,00359.

Dans la discussion ultérieure, l'erreur commise sur la détermination de chacun des trois rapports sera assimilée à leur dispersion expérimentale ; on peut opportunément se reporter ici à la remarque faite à ce propos dans l'étude de l'iode, elle est valable pour tous les corps étudiés.

Les valeurs des anisotropies magnétiques principales du cristal, rapportées à la masse d'une molécule S_8 de soufre, sont finalement :

$$\begin{cases} \chi_c - \chi_b = 0{,}405 \\ \chi_c - \chi_a = 3{,}861 \\ \chi_b - \chi_a = 3{,}456 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta(\chi_c - \chi_b) = 0{,}051 \\ \Delta(\chi_c - \chi_a) = 0{,}044 \\ \Delta(\chi_b - \chi_a) = 0{,}051 \end{cases}$$

L'erreur relative reste pour chacune de ces anisotropies, celle déjà fixée pour le rapport $\frac{\rho_{soufre\ I}}{\rho_{dib.b}}$ correspondant.

C) CALCUL DES SUSCEPTIBILITES PRINCIPALES DU CRISTAL

D'après une série de mesures, la susceptibilité moyenne du soufre réduit en poudre fine a pour valeur : $\overline{\chi} = -125{,}44$ avec $\Delta\overline{\chi} = 0{,}6$.

Ce chiffre correspond à une molécule de soufre, soit : 256,528 gr.

A partir de cette valeur et des 3 anisotropies principales qui viennent d'être évaluées, on calcule les susceptibilités principales du cristal :

$$\begin{cases} \chi_a = -125{,}44 - 2{,}439 \\ \chi_b = -125{,}44 + 1{,}017 \\ \chi_c = -125{,}44 + 1{,}422 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta\chi_a = 0{,}6 + 0{,}032 \\ \Delta\chi_b = 0{,}6 + 0{,}034 \\ \Delta\chi_c = 0{,}6 + 0{,}032 \end{cases}$$

L'importance de l'erreur est, pour les 3 susceptibilités principales, sensiblement la même que pour $\overline{\chi}$. On obtient finalement :

χ_a	χ_b	χ_c	$\Delta\chi$
-127,9	-124,4	-124,0	0,6

Les caractéristiques principales de l'ellipsoïde des susceptibilités du cristal sont donc entièrement déterminées.

D) DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Choix des axes principaux de susceptibilité de la molécule. D'après les observations d'Abrahams [25] (1955), la configuration géométrique de la molécule de soufre est celle d'un cycle gauche à 8 atomes. Elle admet un axe binaire de symétrie parallèle à l'axe cristallographique c qui passe par les milieux des liaisons interatomiques S_1 S'_1 et S_4 S'_4.

Les fig. 7 et 8 représentent respectivement la molécule observée dans la direction normale à son plan moyen P (avec indication de ses dimensions calculées à partir des paramètres atomiques déterminés par Abrahams) et dans la direction de l'axe c. Le cercle figurant l'atome de soufre délimite la zone d'incertitude sur sa position, son rayon est 0,007 A°.

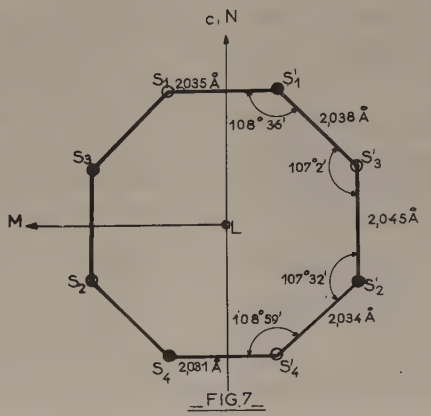


FIG.7

Les 2 groupes d'atomes S_1 S_2 S'_4 S'_3 (cercles clairs) et S'_1 S'_2 S_4 S_3 (cercles hachurés) forment 2 quadrilatères gauches identiques, de structure très voisine de celle d'un carré. On déduit l'un de l'autre par rotation autour de l'axe binaire c.

La normale, au plan parallèle à l'axe c et passant par S_1 S'_4, fait avec l'axe a un angle α_1. A partir des coordonnées paramétriques des atomes (Tableau 1), on établit facilement la relation :

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{0{,}1084\, a}{0{,}1099\, b}$$

avec $\begin{cases} a = 10{,}437\ A^0 \\ b = 12{,}845\ A^0 \end{cases}$

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = 0{,}80144$$

$$\alpha_1 = 38^0\ 42'\ 37''$$

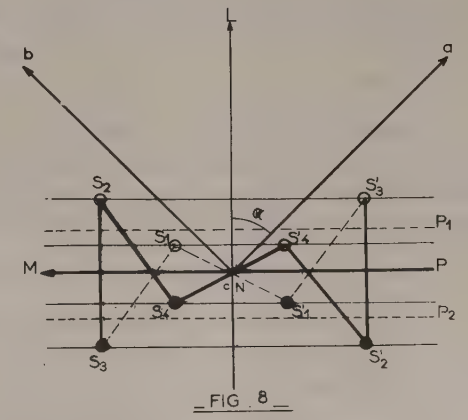


FIG. 8

De même l'angle α_2 fixant la position de la normale au plan parallèle à l'axe c et passant par S_2 S'_3 est donné par :

$$tg\ \alpha_2 = \frac{0{,}2587\ a}{0{,}2596\ b}$$

$$tg\ \alpha_2 = 0{,}80973$$

$$\alpha_2 = 38^\circ\ 59'\ 53''$$

Ces 2 plans sont donc sensiblement parallèles (l'angle de leurs normales est de 17').

On peut prendre pour normale au plan moyen P_1 du groupe d'atomes $S_1\ S_2\ S'_4\ S'_3$ la direction faisant avec l'axe a l'angle α tel que tg α soit égal à la valeur moyenne 0,80558, d'où l'on tire :

$$\boxed{\alpha = 38^\circ\ 51'\ 15''}$$

La distance moyenne de ces atomes au plan P_1 est d'environ 0,03 A° avec 0,022 A° pour valeur minimale, soit le triple de l'erreur expérimentale.

Le plan moyen P_2 des atomes du second quadrilatère $S'_1\ S'_2\ S_4\ S_3$ est parallèle à P_1, tous deux sont parallèles à l'axe c et leur distance est voisine de 0,98 A°.

Le plan moyen P de la molécule est parallèle à P_1 et P_2, il contient l'axe c et passe par le point de coordonnées paramétriques x = 0, y = 0, z = 0.

Il est suffisamment déterminé de cette façon pour l'usage que nous en ferons dans cette discussion.

L'examen des angles et longueurs des liaisons dans la molécule montre que ceux-ci ne sont pas constants d'un atome de soufre à l'autre. Les différences observées (0,014 A° et 1° 57') sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience estimées par Abrahams [2 Δ (S - S) = 0,020 A°] pour les liaisons et à peine supérieures à celles-ci [2Δ (S-S-S) = 1° 28'] pour les angles.

Cependant la non-planéité des 2 quadrilatères semble nette. Si ce défaut de symétrie était malgré tout imputable aux incertitudes expérimentales, les 2 groupes d'atomes constituant la molécule formeraient 2 carrés, celle-ci admettrait un axe de symétrie d'ordre 4 qui serait un axe de révolution OL pour l'ellipsoïde de ses susceptibilités magnétiques.

Les 3 axes principaux moléculaires seraient (Fig 8) :

- L dirigé le long de la normale au plan P.
- M normal à L dans le plan ab.
- N parallèle à l'axe c.

Ce schéma est-il compatible avec les données magnétiques ?

La composition tensorielle des susceptibilités moléculaires, suivant les axes du référentiel O a b c, conduit au système d'égalités établi dans le chapitre I pour ce cas particulier. Il en résulte que, pour $K_M - K_N = 0$ (cas où OL est un axe de révolution magnétique), ces équations ne sont compatibles que si la condition : $tg^2\ \alpha = \frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a}$ est réalisée.

2) Etude de la légitimité de cette hypothèse

a) Données des rayons X. Elles ont été calculées dans le paragraphe précédent :

$$tg\ \alpha = 0{,}80558 \qquad \alpha = 38^\circ\ 51'\ 15''$$

D'où : $tg^2 \alpha = 0,6489.$

b) Données magnétiques. En se référant aux valeurs obtenues auparavant on trouve :

$$\frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a} = \frac{\frac{\rho_{soufre\ a}}{\rho_{dib.b}}}{\frac{\rho_{soufre\ b}}{\rho_{dib.b}}} = 0,10487$$

Ce chiffre est très différent de la valeur de $tg^2 \alpha$, il correspond à un angle α'' égal à 17° 56' 40'' pour lequel $tg \alpha'' = 0,32383$.

Il est loisible à première vue d'imaginer que les domaines de valeurs attribuables aux 2 membres de la relation examinée ne peuvent être assez étendus pour avoir une partie commune.

c) Précision des données cristallographiques. L'erreur relative commise sur la valeur de $tg^2 \alpha$ est :

$$\frac{\Delta (tg^2 \alpha)}{tg^2 \alpha} = 2 \frac{\Delta (tg \alpha)}{tg \alpha}$$

Le calcul de $tg \alpha$ conduit à l'erreur : $\Delta (tg\alpha) = \frac{\Delta (tg \alpha_1) + \Delta (tg \alpha_2)}{2}$

Avec : $tg \alpha_1 = \frac{0,1084\ a}{0,1099\ b}$ et $tg \alpha_2 = \frac{0,2587\ a}{0,2596\ b}$

D'après les estimations de l'auteur, l'erreur absolue qui affecte chaque terme de ces quotients est : 0,010 A°. Il en découle les erreurs suivantes :

	$tg \alpha_1$	$tg \alpha_2$	$tg \alpha$	$tg^2 \alpha$
Erreur relative	1,59 %	0,67 %	1,17 %	2,23 %
Erreur absolue	0,013	0,005	0,009	0,0145

Les limites d'erreur de $tg^2 \alpha$, dont résultent celles de α , sont :

$$0,634 < tg^2 \alpha < 0,663$$
$$38° 33' < \alpha < 39° 10'$$

d) Précision des données magnétiques. Les erreurs relatives correspondant à chacun des termes du rapport $\frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a}$ sont respectivement 12,56 % et 1,14 %, soit au total 13,70 %.

On en déduit l'erreur absolue $\Delta\left(\frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a}\right) = 0{,}014$ et les limites 0,091 et 0,119 du rapport considéré.

Comme dans le cas de l'iode, mais d'une façon encore plus marquée, les deux domaines de valeurs ainsi déterminés :

$$0{,}091 < \frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a} < 0{,}119 \qquad 0{,}634 < tg^2\alpha < 0{,}663$$

n'ont pas de zone commune dans laquelle l'égalité des 2 expressions puisse être réalisée.

3) Examen de données magnétiques antérieures. La détermination des constantes magnétiques du soufre a éveillé l'intérêt dès 1933. Elle fait partie des nombreux résultats publiés par Krishnan, Guha et Banerjee [27]. Elle est reprise en 1936 par Nilakantan [28] et beaucoup plus tard par François [29].

Leurs résultats, relatifs à la masse d'un atome, sont réunis aux nôtres (rapportés pour comparaison à la même masse) dans le Tableau 3.

Tableau 3

Anisotropies cristallines	$\chi_c - \chi_b$	$(\chi_c - \chi_a) - (\chi_b - \chi_a)$	$\chi_c - \chi_a$	$\chi_b - \chi_a$
Krishnan [27]	- 0,07	- 0,05	0,25	0,30
Nilakantan [28]	0,1	0,1	0,8	0,7
(*) François [29]	0,087	0,112	0,537	0,425
Villepin	0,0506	0,0506	0,4827	0,4321
Krishnan [27] Axes corrigés	0,07	0,05	0,30	0,25
Valeurs corrigées (27)	0,12	0,08	0,50	0,42
Valeurs corrigées (28)	0,06	0,06	0,48	0,42

(*)

Ces résultats, relatifs dans le mémoire d'où ils sont extraits à l'ancienne valeur $\Delta\chi_{dib.b} = 83{,}4$, sont ici corrigés pour tenir compte de la récente détermination de E. Poquet [18].

Les 3 lignes qui suivent la première ont en commun deux particularités que ne présente pas celle-ci :

$$\begin{cases} \chi_c - \chi_b < 0 \\ \chi_c - \chi_b < \chi_b - \chi_a < \chi_c - \chi_a \end{cases}$$

Il semble que les résultats de Krishnan[27] soient faussés par une confusion entre les axes b et c car, en les intervertissant, on constate, dans la cinquième ligne, la disparition de ces divergences.

Les résultats de Krishnan[27] et Nilakantan[28] présentent en outre, par rapport aux 2 autres séries de valeurs qui sont comparables, un décalage systématique dans 2 sens opposés. En effet, si l'on multiplie toutes les valeurs de Krishnan par le facteur $\frac{5}{3}$ et celles de Nilakantan par $\frac{3}{5}$, on obtient les séries des 2 dernières lignes qui forment avec les valeurs de François[29] et les nôtres un ensemble homogène. Les causes possibles d'une telle erreur ont déjà été suggérées dans l'étude de l'iode, y revenir ici est sans intérêt pour la discussion en cours.

L'identité des 2 premières colonnes n'est pas toujours réalisée ; pour calculer la valeur du rapport $\frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a}$ il faut choisir arbitrairement celle du numérateur. Signalons seulement que sa valeur maximale extraite de ce tableau, soit 0,233, est encore de beaucoup inférieure à la limite minimale 0,634 de $tg^2 \alpha$.

Les résultats auxquels conduisent, en ce qui concerne l'orientation de la molécule dans la maille, les 2 méthodes cristallographique et magnétique, sont donc incompatibles dans le concept envisagé. Les angles α et α'' ainsi déterminés diffèrent de plus de 20°.

E) NOUVEL ESSAI D'INTERPRETATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES

L'hypothèse d'une symétrie de révolution électronique ne peut donc être retenue pour la molécule, c'est la conclusion de l'analyse critique des données cristallographiques et magnétiques qui précède.

L'étude de l'iode montre que :

- les forces d'interaction intermoléculaires sont capables de perturber la répartition électronique dans la molécule,

- les résultats, en particulier la position des axes principaux magnétiques, sont peu modifiés lorsque l'on tient compte de leur influence.

Or l'écart observé entre les angles α et α'' est important, il semble permis d'en induire que, dans ce cas, les forces d'interaction intermoléculaires se manifestent en outre par une légère déformation géométrique de la molécule.

Essayons dans ce qui suit d'interpréter les propriétés magnétiques du soufre dans l'hypothèse où la molécule possède la symétrie, réduite à un axe binaire, observée par Abrahams.

1) Examen de la structure cristalline du soufre. La maille contient 16 molécules schématisées dans la fig. 9 par la trace de leur plan moyen sur le plan a b. Ces molécules sont réparties en 4 groupes identiques ; trois d'entre eux sont déduits du groupe des 4 molécules représentées en traits pleins par translation $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$.

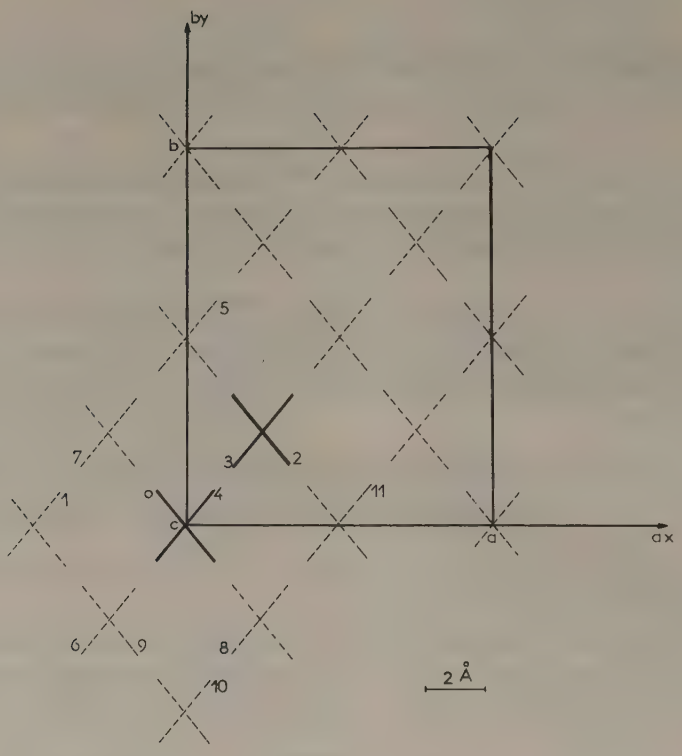


FIG. 9

Dans ce groupe, on passe de la molécule 0 à la molécule 4 par rotation autour de l'axe binaire b du cristal. L'opération d'un centre de symétrie, situé au point de coordonnées paramétriques $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8})$, transforme l'ensemble de ces 2 molécules en celui des molécules 2 et 3.

D'après Abrahams, la plus courte distance entre atomes appartenant à des molécules voisines serait de 3,692 A°. Or, en classant toutes les distances interatomiques inférieures à 4 A°, on relève 3 valeurs nettement plus petites que celle-ci.

Soit Sn (0) l'un des 4 atomes indépendants de la molécule 0, ses coordonnées paramétriques x_n, y_n, z_n sont données dans le Tableau 1. L'atome de la molécule voisine k est désigné par $S_l(k)$. Le numéro k de la molécule permet de repérer sa position dans la maille grâce à la fig. 4. (n,l = 1,2,3,4).

Les atomes entre lesquels on enregistre les plus courtes distances $S_n(0)$ ... S_l (k) sont indiqués dans le Tableau 4.

Seule la moitié de la molécule est examinée, on trouve par rotation autour de l'axe binaire c une répartition atomique identique dans l'espace environnant ses 4 atomes S'_n (0).

Tableau 4

Molécule 0 Atome S_n (0)	Molécule voisine k				S_n (0)...S_l (k) en A°
	Atome S_l (k)	x_l	y_l	z_l	
S_4 (0)	S_4 (1)	$-\frac{1}{2} - x_4$	y_4	$\frac{1}{2} - z_4$	3,370
S_2 (0)	S'_2 (5)	x_2	$\frac{1}{2} - y_2$	$\frac{1}{2} - z_2$	3,403
S_1 (0)	S'_4 (7)	$-\frac{1}{4} - x_4$	$\frac{1}{4} + y_4$	$-\frac{1}{4} + z_4$	3,497
S_4 (0)	S'_1 (6)	$-\frac{1}{4} - x_1$	$-\frac{1}{4} + y_1$	$\frac{1}{4} + z_1$	3,497
S_2 (0)	S'_3 (2)	$\frac{1}{4} + x_3$	$\frac{1}{4} + y_3$	$\frac{1}{4} - z_3$	3,692
S_3 (0)	S'_2 (9)	$-\frac{1}{4} + x_2$	$-\frac{1}{4} + y_2$	$\frac{1}{4} - z_2$	3,692

Les 3 premières distances sont à peine supérieures à la distance moyenne de 3,297 A° qui sépare 2 atomes contigus d'un quadrilatère dans la molécule.

Notons que chacun des groupes d'interactions pour lesquelles les distances S_n... S_l sont respectivement égales à 3,370 - 3,403 et 3,497 A° admet pour axes de symétrie, outre l'axe c commun à toutes les interactions, les axes a et b.

2) Choix des axes principaux de la molécule. Le seul axe principal bien défini de la molécule perturbée par les forces d'interaction est l'axe c, axe binaire commun au groupe des 8 atomes de soufre et à l'ensemble de toutes les interactions.

Les 2 autres axes principaux moléculaires sont dans le plan a b où l'axe L peut être repéré par son angle α' avec l'axe a (Fig. 10).

La déformation géométrique de la molécule, en regard du modèle parfaitement symétrique, est faible ; l'angle α' calculé doit être très voisin de l'angle α qui caractérise la position de la normale au plan moyen de la molécule, mais rien n'impose qu'il lui soit égal.

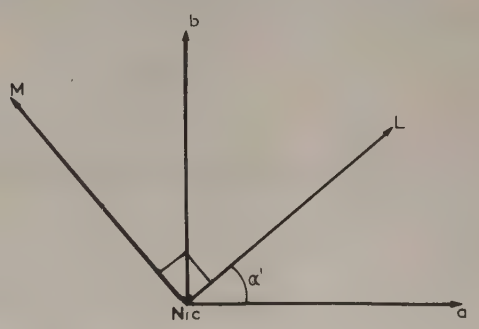
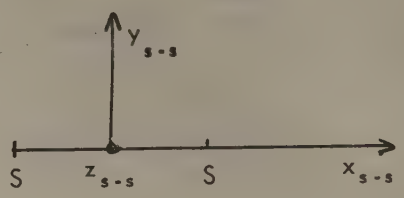


FIG. 10

3) Détermination des éléments anisotropes de la molécule. On constate dans le cas de l'iode, que l'intervention des interactions dans

les calculs en modifie peu les résultats, elles ne seront donc pas comptées parmi les éléments anisotropes de la molécule. Ceux-ci sont alors les 8 liaisons S - S et les doublets libres portés par les atomes de soufre.

a) Liaisons S - S. Pour chaque liaison S - S du type p σ, l'ellipsoïde des susceptibilités possède la symétrie de révolution autour de la direction de la liaison qui est donc son axe principal x_{S-S} ; il en résulte : $(K_y - K_z)_{S-S} = 0$



b) Doublets libres. La couche électronique externe d'un atome de soufre comporte un doublet s à symétrie sphérique et un doublet p dont la direction forme avec celles des deux liaisons un trièdre trirectangle.

Or l'angle V_n de ces liaisons est d'environ 108° c'est-à-dire beaucoup plus proche de celui du tétraèdre régulier que de l'angle droit. Il semble donc qu'il faille envisager une hybridation des orbitales s et p de l'atome de soufre.

Les 2 doublets hybridés sont alors situés dans le plan bissecteur de l'angle $S\text{-}S_n\text{-}S$ et disposés symétriquement de part et d'autre du plan des 2 liaisons (Fig 11). Un calcul, du type de celui utilisé par Baudet[9] pour évaluer le coefficient d'hybridation de l'oxygène dans la molécule d'eau, permet d'établir une relation entre l'angle V_n des liaisons et l'angle θ_n des doublets.

Soit μ_n le coefficient d'hybridation entre les orbitales 3s et 3p pour les liaisons et ν_n le coefficient correspondant pour les doublets. On établit facilement les expressions des fonctions d'onde normalisées pour les 4 orbitales de l'atome S_n :

$$\left\{\begin{array}{l}
\Psi_{1n} = \dfrac{1}{\sqrt{1+\mu_n^2}} \left\{ S + \mu_n \left[\dfrac{p_x}{\sqrt{2}} \left(\cos\dfrac{V_n}{2} + \sin\dfrac{V_n}{2}\right) + \dfrac{p_y}{\sqrt{2}} \left(\cos\dfrac{V_n}{2} - \sin\dfrac{V_n}{2}\right)\right]\right\} \\
\Psi_{2n} = \dfrac{1}{\sqrt{1+\mu_n^2}} \left\{ S + \mu_n \left[\dfrac{p_x}{\sqrt{2}} \left(\cos\dfrac{V_n}{2} - \sin\dfrac{V_n}{2}\right) + \dfrac{p_y}{\sqrt{2}} \left(\cos\dfrac{V_n}{2} + \sin\dfrac{V_n}{2}\right)\right]\right\} \\
\Psi_{3n} = \dfrac{1}{\sqrt{1+\nu_n^2}} \left[S + \nu_n \left(- \dfrac{p_x}{\sqrt{2}} \cos\dfrac{\theta_n}{2} - \dfrac{p_y}{\sqrt{2}} \cos\dfrac{\theta_n}{2} + p_z \sin\dfrac{\theta_n}{2}\right)\right] \\
\Psi_{4n} = \dfrac{1}{\sqrt{1+\nu_n^2}} \left[S + \nu_n \left(- \dfrac{p_x}{\sqrt{2}} \cos\dfrac{\theta_n}{2} - \dfrac{p_y}{\sqrt{2}} \cos\dfrac{\theta_n}{2} + p_z \sin\dfrac{\theta_n}{2}\right)\right]
\end{array}\right.$$

Les conditions d'orthogonalité de ces fonctions sont :

Ψ_{1n} , Ψ_{2n}	Ψ_{3n} , Ψ_{4n}	Ψ_{1n} , Ψ_{3n}
$\mu_n^2 = -\dfrac{1}{\cos V_n}$	$\nu_n^2 = -\dfrac{1}{\cos\theta_n}$	$\mu_n \nu_n \cos\dfrac{V_n}{2} \cos\dfrac{\theta_n}{2} = 1$

L'élimination de μ_n et ν_n entre ces 3 relations conduit à l'expression :

$$\cos\theta_n = -\frac{1+\cos V_n}{1-3\cos V_n}$$

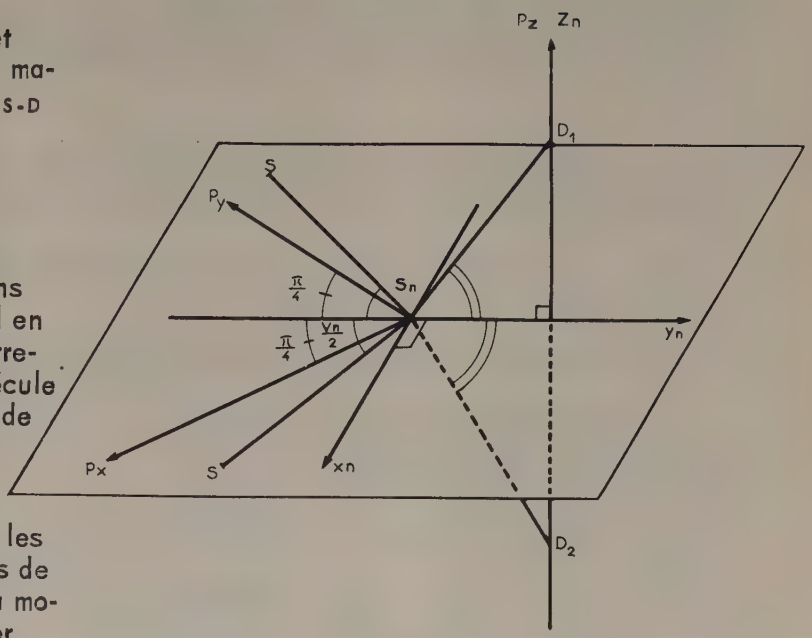
D'où l'on déduit :

$$\sin^2\frac{\theta_n}{2} = \frac{1-\cos V_n}{1-3\cos V_n} \qquad \cos^2\frac{\theta_n}{2} = -\frac{2\cos V_n}{1-3\cos V_n}$$

Chacun de ces doublets admet sa direction pour axe de révolution magnétique donc pour axe principal x_{S-D} par conséquent :

$$(K_y - K_z)_{S-D} = 0.$$

On suppose toutes les liaisons S - S magnétiquement identiques, il en est de même pour les doublets. Autrement dit la dissymétrie de la molécule est limitée à celle de l'orientation de ses éléments anisotropes.



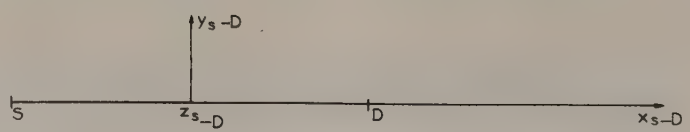


FIG. M

Au lieu de composer, suivant les axes cristallins, les susceptibilités de tous les éléments anisotropes de la molécule, il est plus simple d'associer d'abord ceux-ci en 4 groupements anisotropes relatifs aux 4 atomes S_n. Un facteur 2 tient compte, dans les équations, de la partie symétrique de la molécule qui comprend les 4 atomes S'_n.

Chaque groupement est formé de 2 demi- liaisons S - S et 2 doublets. Les axes principaux magnétiques du groupement relatif à l'atome S_n sont (Fig, 11) :

- x_n dirigé suivant la bissectrice extérieure de l'angle $S-S_n-S$,
- y_n dirigé suivant la bissectrice intérieure de cet angle,
- z_n normal au plan des 2 liaisons S-S.

Grâce aux données cristallographiques on calcule les cosinus directeurs de ces axes dans le système O a b c puis les expressions dont les valeurs numériques sont réunies dans le Tableau 5.

Tableau 5

S_n	$(\alpha_x^2 - \gamma_x^2)_n$	$(\alpha_y^2 - \gamma_y^2)_n$	$(\beta_x^2 - \gamma_x^2)_n$	$(\beta_y^2 - \gamma_y^2)_n$	$(\alpha_x \beta_x)_n$	$(\alpha_y \beta_y)_n$
S_1	0,20169	-0,05843	0,35172	0,19341	- 0,41889	0,33282
S_2	-0,79359	0,06885	-0,77609	0,81731	-0,07118	0,30222
S_3	-0,80506	0,90634	-0,76471	-0,02350	-0,06881	0,12126
S_4	0,17029	0,30951	0,37854	-0,19564	-0,41184	0,24564

Les anisotropies principales d'un tel groupement sont déterminées par la composition tensorielle, suivant ses axes, des susceptibilités des liaisons et doublets qui le constituent :

$$\begin{cases} (K_x - K_z)_n = (K_x - K_z)_{S-S} \sin^2 \frac{V_n}{2} - 2 (K_x - K_z)_{S-D} \sin^2 \frac{\theta_n}{2} \\ (K_y - K_z)_n = (K_x - K_z)_{S-S} \cos^2 \frac{V_n}{2} + 2 (K_x - K_z)_{S-D} \cos \theta_n \end{cases}$$

Les relations établies entre les lignes trigonométriques des angles V_n et θ_n permettent d'éliminer θ_n, on obtient :

$$\begin{cases} (K_x - K_z)_n = (1 - \cos V_n) \left[\frac{(K_x - K_z)_{S-S}}{2} - \frac{2 (K_x - K_z)_{S-D}}{1 - 3 \cos V_n} \right] \\ (K_y - K_z)_n = (1 + \cos V_n) \left[\frac{(K_x - K_z)_{S-S}}{2} - \frac{2 (K_x - K_z)_{S-D}}{1 - 3 \cos V_n} \right] \end{cases}$$

La valeur de cos V_n pour chacun des atomes S_n a été calculée lors de la détermination des dimensions de la molécule (Fig. 7).

S_n	S_1	S_2	S_3	S_4
- cos V_n	0,318965	0,301260	0,292925	0,325208

4) Mise en équation de ces diverses données. L'application des équations générales établies dans le premier chapitre fournit le double système.

Système I		Système II	
$(K_L - K_M)\cos 2\alpha' =$	$\chi_a - \chi_b$	$= 2\sum_n [(\alpha_x^2 - \beta_x^2)(1 - \cos V) + (\alpha_y^2 - \beta_y^2)(1 + \cos V)]_n \lambda_n$	(1')
$(K_L - K_N)\sin^2\alpha' + (K_M - K_N)\cos^2\alpha' =$	$\chi_b - \chi_c$	$= 2\sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)(1 - \cos V) + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)(1 + \cos V)]_n \lambda_n$	(2')
$(K_L - K_N)\cos^2\alpha' + (K_M - K_N)\sin^2\alpha' =$	$\chi_a - \chi_c$	$= 2\sum_n [(\alpha_x^2 - \gamma_x^2)(1 - \cos V) + (\alpha_y^2 - \gamma_y^2)(1 + \cos V)]_n \lambda_n$	(3')
$\frac{K_L - K_M}{2}\sin 2\alpha' =$	$\frac{\chi_a - \chi_b}{2}\operatorname{tg} 2\alpha'$	$= 2\sum_n [(\alpha_x \beta_x)(1 - \cos V) + \alpha_y \beta_y (1 + \cos V)]_n \lambda_n$	(4')
$(K_L - K_N) + (K_M - K_N) =$	$(\chi_b - \chi_c) + (\chi_a - \chi_c)$	$= 2\sum_n [(1 - 3\gamma_x^2)(1 - \cos V) + (1 - 3\gamma_y^2)(1 + \cos V)]_n \lambda_n$	(5')
$K_L + K_M + K_N =$	$3\overline{\chi}$		(6')

Avec : $\lambda_n = \frac{(K_x - K_z)_{S-S}}{2} \quad - \quad \frac{2(K_x - K_z)_{S-D}}{1 - 3\cos V_n}$

En utilisant les valeurs numériques précédemment calculées on obtient :

Système I		Système II	
$(K_L - K_M)\cos 2\alpha' =$	$- 3{,}456$	$= - 0{,}24508 (K_x - K_z)_{S-S} + 0{,}48177 (K_x - K_z)_{S-D}$	(1')
$(K_L - K_N)\sin^2\alpha' + (K_M - K_N)\cos^2\alpha' =$	$- 0{,}405$	$= - 0{,}47880 (K_x - K_z)_{S-S} + 1{,}09646 (K_x - K_z)_{S-D}$	(2')
$(K_L - K_N)\cos^2\alpha' + (K_M - K_N)\sin^2\alpha' =$	$- 3{,}861$	$= - 0{,}72388 (K_x - K_z)_{S-S} + 1{,}57823 (K_x - K_z)_{S-D}$	(3')
$\frac{K_L - K_M}{2}\sin^2\alpha' =$	$\frac{- 3{,}456}{2}\operatorname{tg} 2\alpha'$	$= - 0{,}59066 (K_x - K_z)_{S-S} + 1{,}19324 (K_x - K_z)_{S-D}$	(4')
$(K_L - K_N) + (K_M - K_N) =$	$- 4{,}266$	$= - 1{,}20268 (K_x - K_z)_{S-S} + 2{,}67469 (K_x - K_z)_{S-D}$	(5')
$K_L + K_M + K_N =$	$- 376{,}32$		(6')

5) Résolution et discussion de ces systèmes. Le mode de résolution de ces systèmes et les calculs d'erreurs sont semblables à ceux déjà élaborés pour l'iode. Puisque nous considérons dans ces derniers les données cristallographiques comme exactes, nous donnerons les expressions des inconnues en fonction des données magnétiques.

Le choix des équations (1') et (2') du système II pour évaluer $(K_x - K_z)_{S-S}$ et $(K_x - K_z)_{S-D}$ est le plus avantageux dans le calcul des erreurs correspondantes.

Les expressions des anisotropies élémentaires sont :

$$(K_x - K_z)_{S-S} = - 28{,}817 (\chi_a - \chi_b) + 12{,}662 (\chi_b - \chi_c)$$
$$(K_x - K_z)_{S-D} = - 12{,}583 (\chi_a - \chi_b) + 6{,}441 (\chi_b - \chi_c)$$

Ces fonctions, reportées dans l'équation (4'), donnent :

$$\operatorname{tg} 2\alpha' = 4{,}0112 + 0{,}4140\,\frac{\chi_b - \chi_c}{\chi_a - \chi_b}$$

On évalue alors l'angle α' ainsi que ses limites et le système I peut être résolu .

Les anisotropies moléculaires sont déterminées par les égalités (1') et (5') :

$$K_L - K_M = \sqrt{(\chi_a - \chi_b)^2 + [4{,}0112\,(\chi_a - \chi_b) + 0{,}4140\,(\chi_b - \chi_c)]^2}$$

$$K_L - K_N = \frac{(\chi_b - \chi_c) + (\chi_a - \chi_c) + (K_L - K_M)}{2}$$

$$K_M - K_N = \frac{(\chi_b - \chi_c) + (\chi_a - \chi_c) - (K_L - K_M)}{2}$$

Ce système, associé à l'équation (6'), fixe les susceptibilités principales de la molécule :

$$K_L = \overline{\chi} + \frac{(\chi_b - \chi_c) + (\chi_a - \chi_c) + 3\,(K_L - K_M)}{6}$$

$$K_M = \overline{\chi} + \frac{(\chi_b - \chi_c) + (\chi_a - \chi_c) - 3\,(K_L - K_M)}{6}$$

$$K_N = \overline{\chi} - \frac{(\chi_b - \chi_c) + (\chi_a - \chi_c)}{3} = \chi_c$$

En introduisant, dans ces formules, les constantes magnétiques du cristal déterminées au début de ce chapitre on obtient, pour les caractéristiques principales de la molécule et de ses éléments anisotropes, les valeurs numériques indiquées, avec leur précision, dans le Tableau 6.

Les principales conséquences tirées de l'étude magnétique du cristal peuvent être ainsi condensées.

Parmi les données cristallographiques figurent 3 propriétés de la molécule :

a) sa symétrie minimale est celle d'un axe binaire parallèle à l'axe c.
b) elle peut admettre également la normale à son plan moyen pour axe de symétrie quaternaire sans que la sensibilité de la méthode soit suffisante pour en décider avec certitude.
c) cette direction, qui correspondrait dans l'affirmative à un axe principal magnétique de révolution OL , est située dans le plan a b et inclinée sur l'axe a d'un angle α .

Nous avons montré que l'éventualité d'une symétrie de révolution autour de OL n'est conciliable avec les données magnétiques que si l'angle α " de OL avec l'axe a est inférieur à α d'environ 21°. L'importance minimale de cet écart, quand on tient compte des incertitudes expérimentales dans les 2 déterminations, atteint encore 19° 30'.

Tableau 6

Elément ou groupement anisotrope	Inconnue	Valeur	Précision
Liaison S-S	$(K_x - K_z)_{S-S}$	94,46	2,1
Doublet S-D	$(K_x - K_z)_{S-D}$	40,88	0,9
Molécule	tg 2 α'	4,060	0,007
	α'	38° 4' 52"	40"
	$K_L - K_M$	-14,450	0,231
	$K_L - K_N$	- 9,358	0,163
	$K_M - K_N$	5,092	0,039
	K_L	-133,4	0,7
	K_M	-118,9	0,7
	K_N	-124,0	0,6

Nilakantan[28] considérait, en 1936, l'angle déduit des mesures magnétiques comme seul valable. Mais, depuis cette date, la structure proposée par Warren et Burwell[23] (1935) a été confirmée par 2 analyses concordantes[24] (1951), [25] (1955).

Nous avons donc envisagé la seconde alternative que constitue pour la molécule l'absence de symétrie de révolution, seul l'axe binaire parallèle à l'axe c subsiste.

Comme pour l'iode on trouve, dans la distribution des atomes autour de la molécule, une origine naturelle à cette diminution de symétrie. En effet, chacun des 3 groupes d'atomes pour lesquels les distances, à l'un des atomes de la molécule, sont les plus courtes (3,370 - 3,403 - 3,497 A°), par conséquent les forces d'interaction les plus intenses, admet pour axes binaires de symétrie les axes a, b, c.

La symétrie de la molécule ne peut être altérée que si les axes de symétrie de l'ensemble des forces d'interaction qui s'exercent sur ses atomes sont différents des siens, elle l'est d'autant plus que l'angle de ces axes est plus grand. Or cet angle, qui n'est autre que l'angle α de l'axe a avec la normale au plan moyen de la molécule, est encore plus large que dans l'iode.

L'hypothèse, selon laquelle l'influence de l'un ou plusieurs de ces groupes d'atomes serait capable d'altérer non seulement la répartition électronique dans la molécule mais aussi la forme de celle-ci, est donc vraisemblable.

L'application de la méthode de calcul qui fait intervenir les éléments anisotropes de la molécule, sans laquelle on ne peut poursuivre la discussion, fournit un argument favorable à cette conjecture. En effet, le seul fait de respecter, dans l'une des 2 parties symétriques de

la molécule, l'individualité de chacun des 4 groupements anisotropes qui la constituent, conduit à un angle α' très voisin de l'angle α révélé par les rayons X puisque la différence $\alpha - \alpha'$ n'excède pas 46'.

Chacun de ces groupements se singularise par l'orientation de ses axes par rapport à la normale au plan moyen de la molécule, l'angle de ses liaisons S - S et l'angle de ses doublets qui dépend du précédent.

Par conséquent, bien que nous n'ayons pas considéré les interactions parmi les éléments anisotropes de la molécule, leur influence se manifeste en particulier dans la dissymétrie de l'ensemble des 4 paires électroniques appartenant à chaque moitié de la molécule, il n'est pas surprenant d'observer finalement un écart $\alpha - \alpha'$ bien moindre que celui de 1° 9' 21'' constaté dans l'iode quand on néglige toute interaction.

Rappelons que l'angle α, calculé à 20' près, ne repère en outre qu'une direction moyenne dans la molécule et que rien ne s'oppose à ce que l'angle α' en soit distinct pourvu que leur différence soit petite.

L'angle α' ainsi déterminé peut être considéré comme une bonne approximation de l'orientation de la molécule dans la maille.

Cette méthode, qui complète ainsi la cristallographie, permet également d'évaluer :

- l'anisotropie de la liaison S - S,
- l'anisotropie d'un doublet électronique du soufre,
- toutes les caractéristiques principales de la molécule.

Ces résultats, donnés dans le Tableau 6, sont valables pour le cas où les atomes de soufre sont dans l'état d'hybridation sp^3.

Nous avons essayé de voir dans quelle mesure ils sont sensibles à une variation d'orientation des doublets électroniques en reprenant les calculs, malgré le grand écart qui sépare l'angle S - S_n - S de l'angle droit, dans le cas extrême où les orbitales de l'atome de soufre ne sont pas hybridées.

Des équations (1'), (2'), et (4') du nouveau système II on déduit :

$$\begin{cases} \text{Liaison} : (K_x - K_z)_{S-S} = 5{,}39 \\ \text{Doublet} : (K_x - K_z)_{S-D} = 57{,}4 \end{cases} \qquad \begin{cases} \operatorname{tg} 2\alpha' = 3{,}9166 \\ \alpha' = 37^\circ\,50' \end{cases}$$

La suppression de l'état d'hybridation des atomes de soufre affecte peu la valeur de l'angle α' qui varie seulement de 14' 52'' dans un sens accroissant sa différence avec α, ce fait vient à l'appui de l'hypothèse d'une hybridation.

Ensuite, si l'anisotropie de la liaison a beaucoup diminué tandis que celle du doublet a relativement peu augmenté, leurs signes sont inchangés, ils sont d'ailleurs identiques à ceux trouvés par Baudet[9] pour des valeurs théoriques calculées avec des coefficients d'hybridation basés sur un angle S - S - S moyen de 108° 2' :

Liaison : $(K_x - K_z)_{S-S} = 0,68$ Doublet : $(K_x - K_z)_{S-D} = 0,60$

Notons encore que lorsque l'on tient compte des 3 premiers groupes d'interactions parmi les éléments anisotropes de la molécule, le coefficient de chacune des anisotropies d'interaction correspondantes est nul dans l'équation (4') du système II. On peut écrire cette égalité, dont le second membre ne dépend pas de l'intervention de ces interactions, sous la forme :

$$-\frac{3,456}{2} \operatorname{tg} 2\alpha' = -0,59066 \left[(K_x - K_z)_{S-S} - 2,02 (K_x - K_z)_{S-D} \right] \quad (4')$$

L'expression entre crochets n'est pas sans signification, elle constitue le facteur λ_4 commun aux anisotropies du groupement relatif à l'atome S_4 :

$$\begin{cases} (K_x - K_z)_4 = 0,6626 \left[(K_x - K_z)_{S-S} - 2,02 (K_x - K_z)_{S-D} \right] = 0,6626\ \lambda_4 \\ (K_y - K_z)_4 = 0,3374 \left[(K_x - K_z)_{S-S} - 2,02 (K_x - K_z)_{S-D} \right] = 0,3374\ \lambda_4 \end{cases}$$

Les axes principaux de ce groupement sont indiqués dans la Fig. 6 avec :

$V_4 = 108^\circ 59'$ et $\theta_4 = 109^\circ 58'$.

La quantité λ_4 diffère peu de celles obtenues pour les autres atomes de soufre : les coefficients de $(K_x - K_z)_{S-D}$ dans λ_1, λ_2, λ_3 sont respectivement 2,04 - 2,10 et 2,13.

L'équation (4') permet d'évaluer λ_4, par conséquent les anisotropies du groupement relatif à l'atome S_4 et ses susceptibilités principales puisque la susceptibilité moyenne d'un atome de soufre est : $\bar{K} = -15,68$.

Ces constantes magnétiques de l'atome S_4 ainsi que celles de la molécule (sauf $K_N = \chi_c$ qui est indépendante) ne dépendent que de la valeur de l'angle α'. Nous les avons calculées pour la valeur minimale de α' donnée dans le Tableau 6 et, afin d'indiquer leur sens de variation lors de l'intervention des interactions, c'est-à-dire avec l'accroissement de α', pour la valeur extrême excédant α de 15' comme dans l'iode ; elles sont réunies dans le Tableau 7.

L'expression $(K_x - K_z)_{S-S} - 2,02 (K_x - K_z)_{S-D}$ est donc supérieure à 11,88 ; puisque les 2 anisotropies élémentaires sont positives on en déduit : $(K_x - K_z)_{S-S} > 11,88$. Ceci montre que les valeurs théoriques sont certainement sous-estimées ainsi que nous l'avions constaté dans l'iode.

Tableau 7

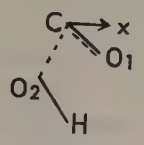
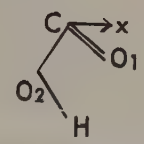
α'		38° 4' 52''	α + 15' 39° 6' 15''
$(K_x - K_z)_{S-S} - 2{,}02\,(K_x - K_z)_{S-D}$		11,88	14,01
Groupement relatif à l'atome S_4	$K_x - K_z$	7,87	9,28
	$K_y - K_z$	4,01	4,73
	$K_x - K_y$	3,86	4,55
	K_x	- 11,77	- 11,07
	K_y	- 15,63	- 15,62
	K_z	- 19,64	- 20,35
Molécule	$K_L - K_M$	- 14,450	- 16,912
	$K_L - K_N$	- 9,358	- 10,589
	$K_M - K_N$	5,092	6,323
	K_L	-133,4	- 134,6
	K_M	-118,9	- 117,7

D'après les limites figurant dans le Tableau 7 on voit qu'une détermination ultérieure plus précise de la structure cristalline du soufre, entraînant une variation des données cristallographiques de l'ordre des erreurs expérimentales (soit 20' sur α et α' est peu différent de α) ne saurait modifier ces résultats de façon très notable.

Par contre les anisotropies élémentaires qui dépendent, dans la résolution du système II, des différences d'orientation des liaisons S - S par rapport à la normale au plan moyen de la molécule, sont très sensibles à une telle variation qui pourrait se traduire par une variation relative importante de ces différences : les valeurs de ces anisotropies diminuent lorsque croît la dissymétrie de la molécule.

III ETUDE MAGNETIQUE DES ACIDES β SUCCINIQUE ET ADIPIQUE

L'étude simultanée des acides succinique et adipique conduit aux anisotropies élémentaires et moléculaires suivantes qui paraissent les plus vraisemblables, compte tenu de la discussion qui suit :

Elément ou groupement anisotrope		$K_x - K_z$	$K_y - K_z$
Liaison	C — C → x	2,83	
Liaison	C — H → x	1,57	
Liaison	C — O → x	9,30	
Groupement COH		- 9,31	- 1,95
Groupement CO_2H ac. succin.		5,21	2,12
Groupement CO_2H ac. adip.		5,88	1,45

Molécule	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
Acide succinique $CO_2H-(CH_2)_2-CO_2H$	12,562	8,139	- 52,698	- 57,121	- 65,260
Acide adipique $CO_2H-(CH_2)_4-CO_2H$	17,414	8,351	- 72,584	- 81,647	- 89,998

L'analogie de ces diacides aliphatiques conduit à les étudier parallèlement en se bornant à souligner, au cours de l'exposé des caractéristiques qui leur sont communes, les particularités propres à chacun d'eux.

La structure cristalline de chaque acide a été entièrement déterminée par trois groupes d'auteurs cités, avec mention de leurs résultats numériques, dans le Tableau 8. La maille monoclinique de ces composés contient 2 molécules et chaque molécule admet un centre de symétrie. Ainsi les 4 positions équivalentes des atomes dans la maille ont pour coordonnées paramétriques : $x, y, z \qquad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \qquad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z \qquad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$

Tableau 8

Acide succinique	Verweel et Mac Gillavry (1938) (1940) (30)			Morrison et Robertson (1949) (31)			Broadley (1959) (32)		
Paramètres de la maille	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	5,10 A°	8,88 A°	7,61 A°	5,10 A°	8,88 A°	7,61 A°	5,126 A°	8,880 A°	7,619 A°
	β = 133° 37'			β = 133° 36'			β = 133° 36'		
Coordonnées obliques (A°)	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
C_1	0,286	0,595	0,616	0,276	0,592	0,602	0,2743	0,5906	0,6292
C_2	0,107	0,320	1,963	0,099	0,326	1,966	0,1354	0,3064	1,9863
O_1	- 0,678	- 0,710	1,925	-0,602	- 0,703	1,976	-0,6398	-0,6909	1,9342
O_2	0,852	1,261	3,211	0,864	1,233	3,234	0,8618	1,2468	3,2387
Acide adipique	Mac Gillavry (1941) (33)			Morrison et Robertson (1949) (34)			Hirokawa (1950) (35)		
Paramètres de la maille	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	10,07 A°	5,16 A°	10,00 A°	10,07 A°	5,16 A°	10,03 A°	10,14 A°	5,16 A°	10,03 A°
	β = 137° 5'			β = 137° 6'			β = 137°		
Coordonnées obliques (A°)	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
C_1	- 0,252	0,196	0,530	- 0,215	0,206	0,573	-0,213	0,196	0,542
C_2	0,463	- 0,862	2,050	0,453	- 0,838	2,027	0,568	- 0,826	2,106
C_3	0,171	- 0,490	3,250	0,269	- 0,448	3,355	0,213	- 0,464	3,300
O_1	- 0,705	0,588	2,950	- 0,715	0,540	2,945	-0,791	0,568	2,909
O_2	1,118	- 1,321	4,840	1,025	- 1,296	4,730	1,075	- 1,238	4,804

A) PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Les procédés employés pour la purification des produits et leur cristallisation sont ceux décrits pour le soufre.

Dans le cas de l'acide succinique les deux opérations sont réalisées en solution aqueuse. Les masses des monocristaux retenus pour les mesures s'échelonnent de 25 à 170mg, cinq d'entre elles sont supérieures à 125 mg.

Pour l'acide adipique les solvants successivement utilisés sont NO_3H concentré (en terminant la purification par un lavage à l'eau) et l'acétate d'éthyle. A cause de la faible solubilité du composé la croissance des cristaux est très lente et donne naissance à peu d'échantillons à la fois bien formés et d'une masse suffisante. La masse d'un des monocristaux étudiés atteint cependant 73 mg tandis que celles des autres avoisinent 15 mg.

Tous ces cristaux ont des faces (001) et (100) bien développées et des faces (110) plus petites. La présence de plans de clivage rend leur manipulation délicate mais facilite le repérage des axes cristallographiques, en particulier leur aspect strié désigne la direction de l'axe c, fibre de clivage (cette observation s'accorde avec la disposition des molécules en chaînes parallèles à cet axe).

Lorsque l'un de ces cristaux repose sur sa face (001), l'axe b est horizontal et normal au plan de symétrie (010), l'axe a horizontal et parallèle à ce plan, la direction c' perpendiculaire à a et b est donc verticale.

B) MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES CRISTALLINES

Dans la série de mesures concernant l'acide succinique, l'étalonnage des fils de suspension avec des cristaux de dibenzyle précise pour chacun d'eux le rapport $\rho_{dib.b.}$. Dans l'autre série, le corps de référence est l'orthodiphénylbenzène, on détermine $\rho_{odb.b.}$.

Tous les résultats expérimentaux déduits des mesures de rotation critique et d'angle d'équilibre sont classés dans le Tableau 9 avec les relations entre les trois systèmes d'axes illustrées par la Fig. 12.

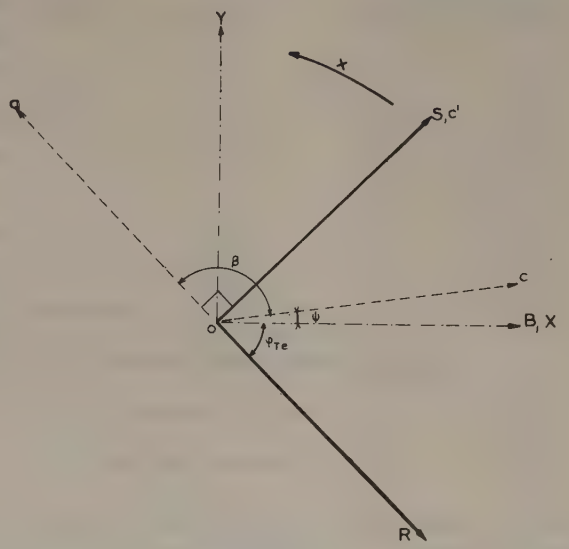


FIG. 12

Les masses moléculaires des 2 acides sont :

$$\begin{cases} M_{o\,ac.suc.} = 118{,}088 \times 10^{-3}\ \text{Kg.} \\ M_{o\,ac.adip.} = 146{,}140 \times 10^{-3}\ \text{Kg.} \end{cases}$$

On calcule leurs anisotropies respectives, dans le plan normal à l'axe de suspension j, à l'aide des expressions :

$$\Delta\chi_{ac.suc.\,j} = 78{,}6 \times \frac{118{,}088 \times 10^{-3}}{182{,}252 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{ac.suc.j}}{\rho_{dib.b}} \times \cos 2\varphi_{j\bullet}$$

$$\Delta\chi_{ac.adip.j} = 90{,}19 \times \frac{146{,}140 \times 10^{-3}}{230{,}292 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{ac.adip.j}}{\rho_{odb.b}} \times \cos 2\varphi_{j\bullet}$$

et les composantes χ_{RS} en remplaçant, pour j = T, $\cos 2\varphi_{T\bullet}$ par $\frac{\sin 2\varphi_{T\bullet}}{2}$.

Tableau 9

Acide succinique	Axe de suspension	O R	O S	O T
	Axe principal magnétique			O Z
	Axe cristallographique	- O a	O c'	- O b
	Angle d'équilibre φ_{1e}	$\pi/2$	0	40° 47'
	Numéro du cristal	$\frac{\rho_{ac.suc.R}}{\rho_{dib.b}}$	$\frac{\rho_{ac.suc.S}}{\rho_{dib.b}}$	$\frac{\rho_{ac.suc.T}}{\rho_{dib.b}}$
	1	0,07551	———	0,09722
	2	0,07233	0,06036	———
	3	0,07512	0,05822	———
	4	0,07408	0,06132	0,09438
	5	0,07343	0,05810	———
	6	———	0,05882	0,09516
	7	0,07305	———	0,09586
	8	———	0,06199	0,09808
	9	———	0,05780	0,09364
	10	0,07253	0,06069	———
	Moyenne	0,07372	0,05966	0,09572
	Dispersion expérimentale absolue	0,00101	0,00142	0,00133
	Dispersion expérimentale relative	1,37 %	2,38 %	1,39 %
Acide adipique	Axe de suspension	O R	O S	O T
	Axe principal magnétique			O Z
	Axe cristallographique	- O a	O c'	O b
	Angle d'équilibre φ_{1e}	$\pi/2$	0	26° 48' 30''
	Numéro du cristal	$\frac{\rho_{ac.adip.R}}{\rho_{dib.b}}$	$\frac{\rho_{ac.adip.S}}{\rho_{dib.b}}$	$\frac{\rho_{ac.adip.T}}{\rho_{dib.b}}$
	1	0,07955	0,05540	0,03653
	2	0,07559	———	0,03712
	3	———	0,05490	0,03614
	4	0,07600	0,05667	0,03775
	5	0,07944	———	0,03713
	6	0,07512	0,05475	0,03735
	7	———	0,05631	0,03639
	Moyenne	0,07714	0,055605	0,036915
	Dispersion expérimentale absolue	0,00188	0,00071	0,00048
	Dispersion expérimentale relative	2,44 %	1,26 %	1,33 %

Les angles φ_{T_0} qui satisfont à la relation : $-\frac{\rho_R}{\rho_{réf.}} + \frac{\rho_S}{\rho_{réf.}} + \frac{\rho_T}{\rho_{réf}} \cos 2\varphi_{T_0} = 0$ sont respectivement de 40° 46' 30" pour l'acide succinique et 27° 9' 30" pour l'acide adipique. L'écart entre ces valeurs et celles (mesurées à 30' près) données dans le Tableau 9 est minime pour le premier et inférieur aux erreurs d'expérience pour l'autre, les 6 données magnétiques sont donc cohérentes.

Le choix du référentiel O R S T respecte les conventions communément observées pour le signe de l'angle Ψ qui fixe les positions relatives des axes principaux magnétiques et cristallographiques : cet angle, égal à $\varphi_{T_0} - (\pi - \beta)$, est négatif dans la Fig. 12.

En utilisant les données du Tableau 9, on obtient les valeurs numériques suivantes :

Tableau 10

Acide	$\chi_{SS} - \chi_{TT}$	$\chi_{RR} - \chi_{TT}$	$\chi_{RR} - \chi_{SS}$	χ_{RS}
Succinique	- 3,7545	- 3,0385	0,7160	2,4110
Adipique	- 4,4150	- 3,1825	1,2325	0,8581

Ce sont les termes connus des systèmes d'équations établis et discutés plus loin.

C) *CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE L'ELLIPSOIDE DE SUSCEPTIBILITE DU CRISTAL.*

Il suffit de joindre la mesure de la susceptibilité moyenne de chaque acide aux résultats précédents pour évaluer toutes les constantes magnétiques du cristal au moyen des formules simples indiquées dans le chapitre I.

Les chiffres obtenus sont groupés dans le Tableau 11 et, dans le cas de l'acide succinique, comparés aux valeurs publiées en 1939 par Mrs Lonsdale[36] (la différence entre les deux estimations de l'angle Ψ est inférieure à 1° et il existe entre les anisotropies correspondantes des deux séries un rapport constant égal à 0,971).

Tableau 11

Acide	Inconnue	$\chi_{XX} - \chi_{YY}$	$\chi_{ZZ} - \chi_{YY}$	$\chi_{ZZ} - \chi_{XX}$	Ψ	$\overline{\chi}$	χ_{XX}	χ_{YY}	χ_{ZZ}
Succinique	Valeur	4,875	5,834	0,959	- 5° 37' 30"	- 58,36	- 57,05	- 61,93	- 56,10
	Précision	0,068	0,096	0,096		0,3	0,35	0,35	0,35
	Valeur [36]	5,02	6,01	0,98	- 6° 36'				
Adipique	Valeur	2,113	4,855	2,742	- 15° 44' 30"	- 81,41	- 81,62	- 83,73	- 78,88
	Précision	0,028	0,088	0,088		0,4	0,45	0,45	0,45

Ces chiffres se rapportent à la masse d'une molécule d'acide.

D) DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

D'après l'étude générale du cristal monoclinique, l'interprétation des données magnétiques conduit à deux séries de trois équations indépendantes formant les systèmes I et II : l'un est relatif à la molécule, l'autre à ses éléments anisotropes.

Lorsque la molécule n'a qu'un centre de symétrie (cas de chaque acide), la détermination de ses caractéristiques principales comporte 5 inconnues (2 anisotropies et 3 cosinus directeurs indépendants) que les 3 égalités du système I ne suffisent pas à déterminer.

La même remarque s'applique à chaque système II isolé mais si l'on admet que l'allongement de la chaîne carbonée de l'acide succinique ne modifie pas sensiblement les propriétés magnétiques des liaisons, on peut supposer leurs constantes inconnues identiques dans les deux acides et résoudre simultanément les six équations des systèmes II associés.

Les coefficients des inconnues dans ces équations dépendent des cosinus directeurs des liaisons dans l'acide succinique et dans l'acide adipique. Le choix pour chaque acide d'un groupe de valeurs parmi ceux du Tableau 8 fournit un couple de systèmes II. Afin de voir l'influence de ce choix sur les solutions, nous avons successivement utilisé pour chaque corps les données des deux mémoires les plus récents.

Le calcul complet qui suit est basé sur la combinaison des coordonnées atomiques définies pour chaque acide par Morrison et Robertson[31] [34], nous donnerons seulement les résultats auxquels conduisent les 3 autres couples.

La position des atomes dans la maille, fixée par Morrison et Robertson, correspond dans le système d'axes rectangulaires formant le trièdre ORST, aux coordonnées indiquées dans le Tableau 12 (l'origine est le centre de symétrie de la molécule).

Tableau 12

Coordonnées rectangulaires	Acide succinique[31]				Acide adipique[34]				
	C_1	C_2	O_1	O_2	C_1	C_2	C_3	O_1	O_2
R (Å)	0,140	1,257	1,965	1,367	0,634	1,032	2,188	2,872	2,438
S (Å)	0,436	1,423	1,431	2,342	0,390	1,380	2,284	2,006	3,220
T (Å)	-0,592	-0,326	0,703	- 1,233	0,206	-0,838	- 0,448	0,540	- 1,296

1) Détermination des éléments anisotropes de la molécule. Les éléments anisotropes composant l'une des deux parties symétriques de chaque molécule sont ainsi définis :

a) Une demi-liaison C - C adjacente au groupe carboxylique. La direction de cette liaison σ est son axe principal x_{C-C} et les susceptibilités dans le plan normal à cet axe sont égales : $(K_y - K_z)_{C-C} = 0$.

b) Un groupement CH_2. Ce groupement anisotrope, lié à un atome de carbone C_n, est formé de deux liaisons C_n - H et deux demi-liaisons C_n - C

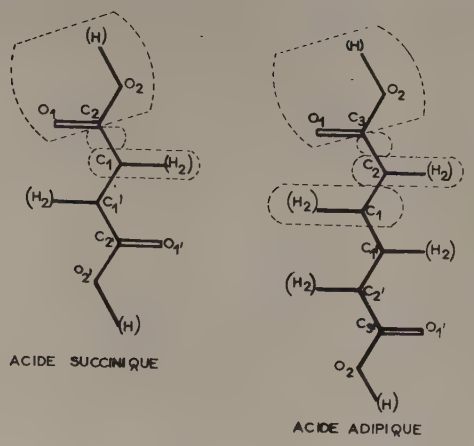


FIG. 13

De l'ensemble des données des rayons X pour les deux acides, il ressort que l'angle V_n de deux liaisons C - C est toujours supérieur à 111°,6 avec une valeur moyenne de 113°. Le fait qu'il soit nettement plus grand que celui du tétraèdre régulier incite à supposer que, dans l'atome de carbone C_n, les coefficients d'hybridation des orbitales des liaisons C - C et C - H sont différents. Dans cette hypothèse, la disposition des 2 paires d'orbitales du carbone C_n est semblable à celle que nous avons envisagée pour le soufre (Fig. 11) : les liaisons C - C jouent le rôle des liaisons S - S et les liaisons C - H remplacent les doublets libres. Nous utiliserons donc les résultats précédemment établis pour un tel groupement.

Ses axes principaux magnétiques sont :

$\left\{\begin{array}{l} x_{C_n(H_2)} \text{ dirigé suivant la bissectrice extérieure de l'angle C - } C_n \text{ - C} \\ y_{C_n(H_2)} \text{ dirigé suivant la bissectrice intérieure du même angle.} \\ z_{C_n(H_2)} \text{ perpendiculaire au plan des deux liaisons } C_n \text{ - C.} \end{array}\right.$

Les expressions de ses anisotropies principales prennent la forme :

$$\left\{\begin{array}{l} (K_x - K_z)_{C_n(H_2)} = (1 - \cos V_n)\left[\dfrac{(K_x - K_z)_{C-C}}{2} - \dfrac{2(K_x - K_z)_{C-H}}{1 - 3\cos V_n}\right] \\ (K_y - K_z)_{C_n(H_2)} = (1 + \cos V_n)\left[\dfrac{(K_x - K_z)_{C-C}}{2} - \dfrac{2(K_x - K_z)_{C-H}}{1 - 3\cos V_n}\right] \end{array}\right.$$

Elles ne dépendent plus que des anisotropies des liaisons C-C et C-H quand les valeurs de cos V_n pour les différents groupements CH_2 des acides sont précisées.

Tableau 13

Acide	Succinique[31]	Adipique[34]	
C_n	C_1	C_1	C_2
- cos V_n	0,37878	0,36721	0,41818

c) *Eléments anisotropes du groupe carboxylique* CO_2H. Ce sont les deux liaisons σC-O , et le groupement anisotrope, appelé COH, qui comprend la liaison πCO , la liaison σO-H et les doublets libres portés par les 2 atomes d'oxygène.

L'anisotropie de la liaison σC-O dans le plan normal à son axe principal x_{C-O}, est nulle :

$(K_y - K_z)_{C-O} = 0.$

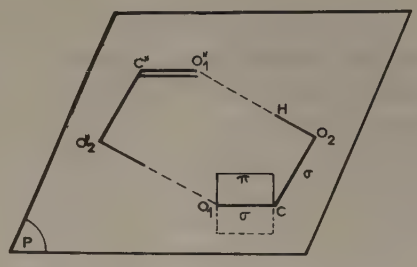


FIG. 14

Soit P le plan des 2 liaisons σC-O . Les deux liaisons $\sigma C''-O_1''$ et $C''-O_2''$ du groupe carboxylique adjacent (appartenant à la molécule déduite de la première par translation parallèle à l'axe c) sont situées dans le même plan P. L'existence d'une liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène O_2 et O_1'', distants d'environ 2,66 A°, rend vraisemblable la présence de l'atome d'hydrogène dans le plan P, par conséquent celle de la liaison O_2 - H et le doublet libre p de l'atome O_2 est normal au plan P.

D'autre part le doublet libre p de l'atome O_1, perpendiculaire au plan de la double liaison $C = O_1$, est dans le plan P.

Il résulte de ces considérations que le plan P est un plan de symétrie pour tous les éléments anisotropes du groupement CO_2H. Cette conclusion subsiste quel que soit l'état d'hybridation de chaque atome d'oxygène (hybridation à laquelle pourrait participer le doublet libre 2s).

L'un des axes principaux magnétiques z_{CO_2H} du groupement carboxylique est donc normal au plan O_1CO_2 ; la position des deux autres x_{CO_2H} et y_{CO_2H}, dans ce plan, est fixée par l'angle γ' entre x_{CO_2H} et x_{C-O_1} (Fig. 15). La disposition des axes principaux du groupement COH est la même avec un angle différent γ entre x_{COH} et x_{C-O_1}.

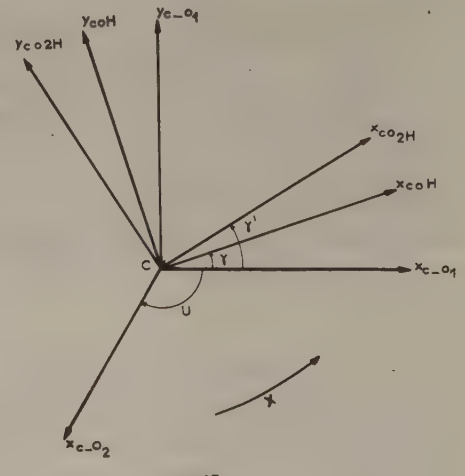


FIG. 15

Les six caractéristiques principales élémentaires que la résolution du couple de systèmes II permet d'évaluer sont donc : les anisotropies $(K_x - K_z)_{COH}$ et $(K_y - K_z)_{COH}$ du groupement COH, $(K_x - K_z)_{C-O}$, $(K_x - K_z)_{C-C}$, $(K_x - K_z)_{C-H}$ et l'inconnue de position γ .

2) Mise en équation de ces diverses données. La composition tensorielle des susceptibilités principales des n éléments anisotropes d'une molécule, suivant les axes du référentiel O R S T, donne 5 équations indépendantes formant un système II :

$$\text{II} \left\{ \begin{array}{ll} \chi_{SS} - \chi_{TT} = \sum_n [(\beta_x^2 - \gamma_x^2)(K_x - K_z) + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)(K_y - K_z)]_n & (2) \\ \chi_{RR} - \chi_{TT} = \sum_n [(\alpha_x^2 - \gamma_x^2)(K_x - K_z) + (\alpha_y^2 - \gamma_y^2)(K_y - K_z)]_n & (3) \\ \chi_{RS} = \sum_n [\alpha_x \beta_x (K_x - K_z) + \alpha_y \beta_y (K_y - K_z)]_n & (4) \\ (\chi_{ST})^1 = \sum_n [\beta_x \gamma_x (K_x - K_z) + \beta_y \gamma_y (K_y - K_z)]_n & (5) \\ (\chi_{TR})^1 = \sum_n [\gamma_x \alpha_x (K_x - K_z) + \gamma_y \alpha_y (K_y - K_z)]_n & (6) \end{array} \right.$$

Le 1er membre des équations (2,3,4) est connu d'après les mesures magnétiques (Tableau 10) tandis que $(\chi_{ST})^1$ et $(\chi_{RT})^1$ seront calculés après résolution du couple de systèmes II.

Les coefficients de $(K_x - K_z)_{COH}$ et $(K_y - K_z)_{COH}$ sont exprimés en fonction des cosinus directeurs de la liaison C - O1 et de l'angle γ à l'aide des formules classiques de changement d'axes.

On obtient par exemple :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\beta^2_x - \gamma^2_x)_{COH} = (\beta^2_x - \gamma^2_x)_{C\text{-}O1} \cos^2\gamma + (\beta^2_y - \gamma^2_y)_{C\text{-}O1} \sin^2\gamma + (\beta_x \beta_y - \gamma_x \gamma_y) \sin 2\gamma \\ (\beta^2_y - \gamma^2_y)_{COH} = (\beta^2_x - \gamma^2_x)_{C\text{-}O1} \sin^2\gamma + (\beta^2_y - \gamma^2_y)_{C\text{-}O1} \cos^2\gamma - (\beta_x \beta_y - \gamma_x \gamma_y) \sin 2\gamma \\ (\alpha_x \beta_x)_{COH} = (\alpha_x \beta_x)_{C\text{-}O1} \cos^2\gamma + (\alpha_y \beta_y)_{C\text{-}O1} \sin^2\gamma + (\alpha_x \beta_y + \alpha_y \beta_x) \dfrac{\sin 2\gamma}{2} \\ (\alpha_y \beta_y)_{COH} = (\alpha_x \beta_x)_{C\text{-}O1} \sin^2\gamma + (\alpha_y \beta_y)_{C\text{-}O1} \cos^2\gamma - (\alpha_x \beta_y + \alpha_y \beta_x) \dfrac{\sin 2\gamma}{2} \end{array} \right.$$

En écrivant les deux premiers coefficients sous une forme simplifiée, la contribution du groupement COH à l'anisotropie $\chi_{SS} - \chi_{TT}$ devient :

$$\left[(\beta_x^2 - \gamma_x^2)(K_x - K_z) + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)(K_y - K_z)\right]_{COH} =$$

$$\frac{\left[(\beta_x^2 - \gamma_x^2) + (\beta_y^2 - \gamma_y^2)\right]_{C\text{-}O1}}{2} \left[(K_x - K_z) + (K_y - K_z)\right]_{COH}$$

$$+ \left[\frac{\left[(\beta_x^2 - \gamma_x^2) - (\beta_y^2 - \gamma_y^2)\right]_{C\text{-}O1}}{2} \cos 2\gamma + (\beta_x \beta_y - \gamma_x \gamma_y)_{C\text{-}O1} \sin 2\gamma \right] (K_x - K_y)_{COH}$$

Tandis que l'expression correspondante pour la composante χ_{RS} est :

$$\left[\alpha_x \beta_x (K_x - K_z) + \alpha_y \beta_y (K_y - K_z)\right]_{COH} = \frac{(\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y)_{C\text{-}O_1}}{2} \left[(K_x - K_z) + (K_y - K_z)\right]_{COH}$$

$$+ \left[\frac{(\alpha_x \beta_x - \alpha_y \beta_y)_{C\text{-}O_1}}{2} \cos 2\gamma + \frac{(\alpha_x \beta_y + \alpha_y \beta_x)_{C\text{-}O_1}}{2} \sin 2\gamma\right] (K_x - K_y)_{COH}$$

Connaissant les coordonnées des atomes C et O (Tableau 12), on détermine les cosinus directeurs α_i, β_i, γ_i des axes principaux des différents groupements anisotropes dans le systèmes d'axes O R S T. $(i = x, y, z)$.

Tableau 14

Axe principal		$x_{C\text{-}C}$	$x_{C_1(H_2)}$	$y_{C_1(H_2)}$	$x_{C_2(H_2)}$	$y_{C_2(H_2)}$	$x_{C\text{-}O_2}$	$x_{C\text{-}O_1}$	$y_{C\text{-}O_1}$
Acide succinique	α_i	0,73771	0,55690	0,49400			0,08488	0,56681	-0,44833
	β_i	0,65187	0,74335	0,06219			0,70917	0,00641	-0,83654
	γ_i	0,17568	-0,37054	0,86723			-0,69990	0,82382	0,31497
Acide adipique	α_i	0,76131	0,65766	0,49270	0,61036	0,45860	0,19417	0,55456	-0,63787
	β_i	0,59535	0,70642	-0,14064	0,74729	-0,06289	0,72699	-0,22539	-0,73333
	γ_i	0,25684	-0,26162	0,85876	-0,26273	0,88641	-0,65864	0,80104	0,23526

Tous les chiffres nécessaires au calcul des coefficients des inconnues dans le système II sont maintenant précisés. Ces coefficients sont doublés pour tenir compte de la seconde partie symétrique de la molécule.

On pose : $K_x - K_z = y'$ $\qquad$ $K_y - K_z = x'$

Le système II correspondant à l'acide succinique est :

$$\begin{cases} -3{,}7545 = 0{,}50185\, y'_{C\text{-}C} - 0{,}20177\, y'_{C\text{-}H} - 1{,}33115\, y'_{C\text{-}O} - 0{,}07804\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (1{,}27922 \cos 2\gamma + 0{,}52967 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (2s) \\ -3{,}0385 = 0{,}43605\, y'_{C\text{-}C} + 0{,}14476\, y'_{C\text{-}H} - 1{,}68010\, y'_{C\text{-}O} - 0{,}25559\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (0{,}45919 \cos 2\gamma + 1{,}02719 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (3s) \\ 2{,}4110 = 1{,}07075\, y'_{C\text{-}C} - 1{,}10443\, y'_{C\text{-}H} + 0{,}12765\, y'_{C\text{-}O} + 0{,}37868\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (0{,}37142 \cos 2\gamma + 0{,}47703 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (4s) \\ (\chi_{ST})' = -0{,}23174\, y'_{C\text{-}C} - 0{,}64834\, y'_{C\text{-}H} - 0{,}98214\, y'_{C\text{-}O} - 0{,}25821\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad + (0{,}26876 \cos 2\gamma - 0{,}68714 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (5s) \\ (\chi_{TR})' = 0{,}11124\, y'_{C\text{-}C} - 0{,}03440\, y'_{C\text{-}H} + 0{,}81508\, y'_{C\text{-}O} + 0{,}32574\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad + (0{,}60816 \cos 2\gamma - 0{,}19082 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (6s) \end{cases}$$

Et celui de l'acide adipique :

$$\begin{cases} -4{,}4150 = 0{,}66224\, y'_{C\text{-}C} - 0{,}68052\, y'_{C\text{-}H} - 0{,}99230\, y'_{C\text{-}O} - 0{,}10844\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (1{,}07328 \cos 2\gamma + 0{,}04634 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (2a) \\ -3{,}1825 = 0{,}79394\, y'_{C\text{-}C} - 0{,}52118\, y'_{C\text{-}H} - 1{,}46042\, y'_{C\text{-}O} + 0{,}01742\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (0{,}68565 \cos 2\gamma + 1{,}08439 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (3a) \\ 0{,}8581 = 1{,}67464\, y'_{C\text{-}C} - 2{,}24335\, y'_{C\text{-}H} + 0{,}03234\, y'_{C\text{-}O} + 0{,}34278\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (0{,}59277 \cos 2\gamma + 0{,}26290 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (4a) \\ (\chi_{ST})' = -0{,}48710\, y'_{C\text{-}C} - 1{,}12616\, y'_{C\text{-}H} - 1{,}31875\, y'_{C\text{-}O} - 0{,}35307\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad - (0{,}00802 \cos 2\gamma + 0{,}64045 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (5a) \\ (\chi_{TR})' = 0{,}23711\, y'_{C\text{-}C} + 0{,}07800\, y'_{C\text{-}H} + 0{,}63267\, y'_{C\text{-}O} + 0{,}29416\,(y' + x')_{COH} \\ \qquad + (0{,}59430 \cos 2\gamma - 0{,}38049 \sin 2\gamma)\,(y' - x')_{COH} \qquad (6a) \end{cases}$$

3) Résolution et discussion de ces systèmes. On peut exprimer dans chaque groupe d'égalités (2,3,4), trois des inconnues en fonction des trois autres, il en résulte :

$$\begin{cases} (y'+x')_{COH} = 8{,}49116 - 1{,}68885\, y'_{C-C} + 2{,}30922\, y'_{C-H} - 2\, y'_{C-O} & (2s) \\ (y'-x')_{COH} \sin 2\gamma = -0{,}28865 + 0{,}76488\, y'_{C-C} - 0{,}36837\, y'_{C-H} - 0{,}89254\, y'_{C-O} & (3s) \\ (y'-x')_{COH} \cos 2\gamma = 2{,}53648 + 0{,}17864\, y'_{C-C} - 0{,}14609\, y'_{C-H} - 0{,}54902\, y'_{C-O} & (4s) \end{cases}$$

$$\begin{cases} (y'+x')_{COH} = 8{,}81605 - 3{,}19825\, y'_{C-C} + 4{,}82320\, y'_{C-H} - 2\, y'_{C-O} & (2a) \\ (y'-x')_{COH} \sin 2\gamma = 1{,}06787 + 0{,}08875\, y'_{C-C} + 0{,}31446\, y'_{C-H} - 0{,}94794\, y'_{C-O} & (3a) \\ (y'-x')_{COH} \cos 2\gamma = 3{,}17676 + 0{,}93633\, y'_{C-C} - 1{,}13494\, y'_{C-H} - 0{,}68157\, y'_{C-O} & (4a) \end{cases}$$

Les 6 équations de ces systèmes associés se réduisent immédiatement à trois dont l'une ne dépend pas de y'_{C-O}. En éliminant cette inconnue des 2 autres, il vient :

$$\begin{cases} 0{,}32489 = 1{,}50940\, y'_{C-C} - 2{,}51398\, y'_{C-H} & (7) \\ -0{,}14434 = -0{,}13159\, y'_{C-C} + 0{,}14529\, y'_{C-H} & (8) \\ 0{,}64028 = -0{,}75769\, y'_{C-C} + 0{,}98885\, y'_{C-H} + 0{,}13255\, y'_{C-O} & (9) \end{cases}$$

D'où l'on tire y'_{C-C}, y'_{C-H} puis y'_{C-O} et toutes les constantes magnétiques du groupement COH.

Le même calcul est repris entièrement en combinant les données cristallographiques des acides succinique et adipique (Tableau 8) pour former les 3 autres couples : (32), (34), (31) (35) et (32) (35).

L'ensemble des solutions obtenues dans les 4 éventualités est présenté dans le Tableau 15.

Il est intéressant d'y joindre les résultats de l'association du groupement COH et des liaisons C-O pour former le groupement carboxylique CO_2H dont les caractéristiques principales dérivent des relations simples :

$$\begin{cases} (y'+x')_{CO_2H} = 2\, y'_{C-O} + (y'+x')_{COH} & (10) \\ (y'-x')_{CO_2H} \sin 2\gamma' = y'_{C-O} \sin 2U + (y'-x')_{COH} \sin 2\gamma & (11) \\ (y'-x')_{CO_2H} \cos 2\gamma' = y'_{C-O} (1 + \cos 2U) + (y'-x')_{COH} \cos 2\gamma & (12) \end{cases}$$

L'angle U des liaisons C-O n'est pas le même dans les 2 acides :

$$\begin{cases} \text{Acide succinique} : \sin 2U_s = 0{,}89254 \qquad \cos 2U_s = 0{,}54902 \\ \text{Acide adipique} \quad : \sin 2U_a = 0{,}94794 \qquad \cos 2U_a = 0{,}68157 \end{cases}$$

Les expressions obtenues en remplaçant U par sa valeur sont naturellement identiques aux premiers membres des équations (2,3,4) correspondantes quand on y a fait passer les y'_{C-O}.

La dissemblance des angles U_s et U_a n'est pas particulière au couple (31) (34). En effet, la moyenne des 3 valeurs de U déduites des coordonnées du Tableau 8 est de 122°,3 pour l'acide succinique et 124°,7 pour l'acide adipique. La différence $U_a - U_s$ intervient dans la discussion qui suit, elle est donc indiquée pour chaque couple de données cristallographiques.

Enfin les valeurs des termes $(\chi_{ST})^1$ et $(\chi_{TR})^1$, calculées à partir des solutions du système II, figurent également dans le Tableau 15. Elles sont utilisées dans le calcul des constantes magnétiques de la molécule.

Tableau 15

Couple	$U_a - U_s$	$(K_x - K_z)_{C-C}$	$(K_x - K_z)_{C-H}$	$(K_x - K_z)_{C-O}$	$(K_x - K_z)_{COH}$	$(K_y - K_z)_{COH}$	γ
(31) (34)	4°,1	2,830	1,570	9,296	- 9,310	- 1,945	35°,9
(32) (34)	3°,5	0,136	0,265	9,906	- 9,474	- 0,433	32°,8
(31) (35)	0°,9	2,206	0,883	58,260	- 84,207	- 25,511	30°,1
(32) (35)	0°,3	7,598	3,829	246,310	-372,787	-115,271	29°,0

Couple	Acide		$(\chi_{ST})^1$	$(\chi_{TR})^1$	$(K_x - K_z)_{CO_2H}$	$(K_y - K_z)_{CO_2H}$	γ'
(31) (34)	Succinique	(31)	-3,704	4,114	5,215	2,123	12°,4
(31) (35)			-2,824	3,931	4,902	1,901	10°,5
(32) (34)		(32)	-3,040	4,064	5,839	3,819	10°,3
(32) (35)			-6,843 *	3,821	4,966	-0,400 *	22°,6 *
(31) (34)	Adipique	(34)	-6,931	4,666	5,885	1,453	12°,1
(32) (34)			-4,544	4,236	6,440	3,219	10°,6
(31) (35)		(35)	-5,890	4,876	5,768	1,035	11°,4
(32) (35)			-13,695 *	5,761	5,844	-1,278 *	20°,1 *

Dans la partie supérieure réservée aux solutions du système II, on note que le signe de chaque inconnue est indépendant du couple de structures adopté, ainsi que l'ordre de grandeur des valeurs absolues de $(K_x - K_z)_{C-C}$, $(K_x - K_z)_{C-H}$ et l'angle γ. Tandis que les anisotropies de la liaison C-O et du groupement C O H augmentent beaucoup lorsque les données cristallographiques de l'acide adipique[34] sont remplacées par celles d'Hirokawa[35], ou plus précisément lorsque la différence angulaire $U_a - U_s$ décroît.

En ce qui concerne les valeurs calculées à partir de ces solutions, deux colonnes, celles de $(\chi_{TR})^1$ et $(K_x - K_z)_{CO_2H}$ présentent une homogénéité remarquable. Dans chacune des 3 autres, on relève seulement, pour chaque acide, une valeur discordante (signalée par un astérisque) liée à l'emploi du couple[32] [35] pour lequel la différence $U_a - U_s$ est la plus faible.

Ces constatations s'expliquent si l'on examine les équations (7,8,9).

En effet, la molécule d'acide adipique se distingue de celle de l'acide succinique par deux groupements CH_2 supplémentaires et de petites différences de structure apparaissant par exemple dans les angles C-C-C et O-C-O, la rotation des groupes carboxyliques autour de la liaison C-C adjacente, le défaut de planéité de la chaîne carbonée de l'acide adipique.

Dans ces équations, les coefficients de $(K_x - K_z)_{C-C}$ et $(K_x - K_z)_{C-H}$ expriment principalement la participation des groupements CH_2 excédentaires aux termes du premier membre alors que le coefficient de $(K_x - K_z)_{C-O}$, égal à cos U_a - cos U_s, ne représente que la dissemblance des groupements CO_2H. Il est naturel que l'influence des incertitudes expérimentales, faible dans le cas des premiers, se traduise par une variation relative importante du dernier, par conséquent de $(K_x - K_z)_{C-O}$

Et d'après les équations (2,3,4), les anisotropies du groupement C O H dépendent de y'_{C-O}, donc de la différence $U_a - U_s$, tandis que celles du groupement CO_2H sont liées à l'angle U_a ou U_s comme d'ailleurs les constantes magnétiques de la molécule.

Il reste à comparer ces valeurs aux prévisions théoriques de Baudet[9] dont nous reproduisons les résultats dans le Tableau 16. Ces chiffres sont valables lorsque les atomes sont dans l'état d'hybridation indiqué.

Tableau 16

Elément anisotrope	C_{tri}-$C_{tétra}$	$C_{tétra}$-$C_{tétra}$	$C_{tétra}$-H	C_{tri}-$O_{tétra}$	C_{tri}-O_{tri}	Electrons π de C=O	$O_{tétra}$-H	Doublets libres de O_{tri}	Doublets libres de $O_{tétra}$
$K_x - K_z$	1,16	1,21	0,88	0,73	0,72	1,46	0,31	0,07	0,21
$K_y - K_z$	0	0	0	0	0	0,32	0	0	0

A partir de ces données, nous avons calculé les anisotropies du groupement CO_2H en utilisant des approximations légitimées par le fait que la majeure partie de ces anisotropies est due aux liaisons $C = O_1$ et $C-O_2$, la contribution de la liaison O-H et des doublets libres étant faible.

Nous avons supposé trigonale l'hybridation des orbitales de l'atome d'oxygène O_1 et tétragonale celle des orbitales de O_2. Et afin que les axes principaux du groupement CO_2H soient connus en coïncidant avec ceux de la double liaison $C = O_1$, l'angle $C_{tri} - O_{tétra} - H$ a été pris égal à 120° (d'après Broadley[32] il est en réalité de 112°,7) et les 2 doublets de l'oxygène dans le plan de symétrie des liaisons C-O et O-H.

Dans ces conditions on peut écrire :

$$\left\{\begin{array}{l} (K_x - K_z)_{CO_2H} = (K_x - K_z)_{C_{tri}-O_{tri}} + (K_x - K_z)_{\pi(C=O)} + 2\times\frac{1}{4}(K_x - K_z)_{O_{tri}-D} \\ \qquad + \frac{1}{4}(K_x - K_z)_{C_{tri}-O_{tétra}} + \frac{1}{4}(K_x - K_z)_{O_{tétra}-H} - \frac{2}{5}(K_x - K_z)_{O_{tétra}-D} = 2{,}39 \\ \\ (K_y - K_z)_{CO_2H} = (K_y - K_z)_{\pi(C=O))} + 2\times\frac{3}{4}(K_x - K_z)_{O_{tri}-D} + \frac{3}{4}(K_x - K_z)_{C_{tri}-O_{tétra}} \\ \qquad + \frac{3}{4}(K_x - K_z)_{O_{tétra}-H} - \frac{6}{5}(K_x - K_z)_{O_{tétra}-D} = 1{,}11. \end{array}\right.$$

La confrontation de ces résultats avec ceux du Tableau 15 montre l'accord des signes respectifs des cinq anisotropies et un net déficit des valeurs absolues théoriques, toutes réserves faites sur la surestimation très probable de la valeur expérimentale de $(K_x - K_z)_{C-O}$. Les mêmes conclusions découlent de l'étude précédente de l'iode et du soufre.

N.B. Signalons enfin un mémoire de Narasimhan et Rogers[37] dans lequel l'étude de l'anisotropie magnétique des liaisons C-C et C-H dans le propane, par résonance magnétique nucléaire, conduit ces auteurs à proposer la relation :

$$(K_x - K_z)_{C-C} = 1{,}2 + 1{,}17\,(K_x - K_z)_{C-H}$$

Nous nous bornons à remarquer que les valeurs de $(K_x - K_z)_{C-C}$ et $(K_x - K_z)_{C-H}$ relatives à chacun des couples [31] [34] et [31] [35] vérifient à peu près cette égalité.

Couple	$(K_x - K_z)_{C-H}$	$1{,}2 + 1{,}17\,(K_x - K_z)_{C-H}$	$(K_x - K_z)_{C-C}$
(31) (34)	1,570	3,037	2,830
(31) (35)	0,883	2,233	2,206

E) CALCUL DES SUSCEPTIBILITES PRINCIPALES DE LA MOLECULE

1) Acide adipique[34]. Les égalités permettant de calculer les deux anisotropies de la molécule et les trois cosinus directeurs indépendants qui fixent la position de ses axes principaux forment le système I (les valeurs numériques se rapportent au couple de structures[31] [34]):

$$I \begin{cases} -4{,}4150 = (\beta_L^2 - \gamma_L^2)(K_L - K_N) + (\beta_M^2 - \gamma_M^2)(K_M - K_N) & (13) \\ -3{,}1825 = (\alpha_L^2 - \gamma_L^2)(K_L - K_N) + (\alpha_M^2 - \gamma_M^2)(K_M - K_N) & (14) \\ 1{,}2325 = (\alpha_L^2 - \beta_L^2)(K_L - K_N) + (\alpha_M^2 - \beta_M^2)(K_M - K_N) & (15) \\ 0{,}8581 = \alpha_L \beta_L (K_L - K_N) + \alpha_M \beta_M (K_M - K_N) & (16) \\ -6{,}931 = \beta_L \gamma_L (K_L - K_N) + \beta_M \gamma_M (K_M - K_N) & (17) \\ 4{,}666 = \gamma_L \alpha_L (K_L - K_N) + \gamma_M \alpha_M (K_M - K_N) & (18) \end{cases}$$

La méthode de calcul des constantes magnétiques de la molécule qui découle de la résolution de ce système fait l'objet d'un précédent mémoire[38] reproduit à la fin de ce chapitre ; nous exposerons les phases de son application au cas de la molécule d'acide adipique et donnerons seulement les résultats concernant la molécule d'acide succinique.

La moitié de la molécule (Fig.7) comprend trois parties dont les plans de symétrie sont distincts, ce sont les groupements CO_2H, $C_1(H_2)$ et $C\text{-}C_2(H_2)$ formé de la demi-liaison C-C et du groupement $C_2(H_2)$.

On peut calculer les anisotropies de ce dernier et l'angle que fait son axe principal $x_{C\text{-}C_2(H_2)}$ avec $x_{C_2(H_2)}$ de la même manière que pour le groupement CO_2H : la liaison C-O et le groupement COH sont respectivement remplacés par la demi-liaison C-C et le groupement $C_2(H_2)$.

Les anisotropies et les cosinus directeurs des axes principaux de ces trois groupements dans le système d'axes ORST sont ainsi :

Tableau 17

Axes de référence	Groupement $C_1(H_2)$			Groupement $C\text{-}C_2(H_2)$			Groupement CO_2H		
	x	y	z	x	y	z	-y	x	z
O R	0,65766	0,49270	0,56895	0,76097	0,06150	0,64588	0,73975	0,40893	0,53439
O S	0,70642	-0,14064	-0,69368	0,59805	-0,45247	-0,66152	0,66999	-0,37376	-0,64143
O T	-0,26162	0,85876	-0,44055	0,25157	0,88965	-0,38109	-0,06256	0,83254	-0,55045
$K_x - K_z$	-0,108			1,441			5,885		
$K_y - K_z$	-0,050			0,018			1,453		

On peut induire de leur similitude que les cosinus directeurs de l'ensemble de ces groupements, c'est-à-dire de la molécule, sont assez voisins de ceux-ci et plus particulièrement de ceux du groupement CO_2H dont les anisotropies sont les plus élevées.

On constate que les cosinus directeurs de l'axe y_{CO_2H} vérifient à peu de chose près la relation (19) :

$$\gamma_I = \frac{1{,}2325\ \alpha_I \beta_I - 0{,}8581\ (\alpha_I^2 - \beta_I^2)}{-6{,}931\ \alpha_I - 4{,}666\ \beta_I} \qquad (I = L, M, N)$$

a) On choisit donc : $\alpha_L = \alpha_{y\,CO_2H} = 0{,}73975$.

b) Il suffit de modifier très peu les valeurs de β_{yCO_2H} et γ_{yCO_2H} pour obtenir les cosinus directeurs $\beta_L = 0{,}669855$ et $\gamma_L = -0{,}063775$ qui satisfont à l'équation (19).

c) *Calcul des cosinus directeurs de l'axe* M. Grâce à la relation (20) obtenue en annulant le déterminant formé par les coefficients des équations (13,14,16), on trouve :

$$\alpha_M = 0{,}44206 \qquad \beta_M = -0{,}41235 \qquad \gamma_M = 0{,}79658$$

d) En reportant, dans l'égalité (19), les valeurs de α_M et β_M, on obtient : $\gamma'_M = 0{,}21618$. Ce chiffre est différent de la valeur de γ_M, par conséquent ce système de cosinus directeurs, qui dépend uniquement du choix initial de la valeur de α_L, ne satisfait pas aux équations (17) et (18) dont dérive la relation (19).

On termine le calcul en estimant les quantités suivantes :

$$\gamma_N = -0{,}60115 \qquad K_L - K_N^* = 17{,}22800 \qquad K_M - K_N^* = 8{,}06922$$

Puis : $\chi_{RS} = 0{,}8509$, ce qui permet de vérifier l'exactitude des calculs.

Et : $(\chi'_{ST})^1 = -6{,}00361 \qquad (\chi'_{TR})^1 = 5{,}68602$

On note les deux premiers points A_1 et B_1 de chacune des courbes $\chi'_{ST} = f(\alpha_L)$, $\chi'_{TR} = g(\alpha_L)$.

e) Variation de α_L. L'essai de $\alpha_L = 0{,}50$ donne :

$$\gamma_M = 0{,}79130 \qquad \gamma'_M = 0{,}13316 \qquad (\chi'_{ST})^1 = -3{,}351$$

$$(\chi'_{TR})^1 = 6{,}713$$

(*) Ces anisotropies sont déduites des équations (15) et (16).

La différence $\gamma_M - \gamma'_M$ a augmenté.

On construit les points A_2 et B_2. La droite $A_1 A_2$ rencontre la droite $(\chi'_{ST})^1 = -6,931$ au point d'abscisse $\alpha_L = 0,825$ et $B_1 B_2$ coupe la droite $(\chi'_{TR})^1 = 4,666$ lorsque $\alpha_L = 0,865$.

La valeur intermédiaire choisie : $\alpha_L = 0,841$ conduit aux chiffres :

$\gamma_M = 0,79923$ $\qquad$ $(\chi'_{ST})^1 = -6,991$

$\gamma'_M = 1,74371$ $\qquad$ $(\chi'_{TR})^1 = 4,573$

La différence $\gamma_M - \gamma'_M$ a changé de signe.

L'allure des courbes Fig. 16 est maintenant assez précise pour que l'on puisse déterminer la valeur $\alpha_L = 0,834$ pour laquelle on a simultanément :

$$(\chi'_{ST})^1 = (\chi_{ST})^1 = -6,931 \qquad \text{et} \qquad (\chi'_{TR})^1 = (\chi_{TR})^1 = 4,666.$$

Cette valeur de α_L correspond à une solution très approchée puisque l'on obtient :

$\gamma_M = 0,79892$ $\qquad$ $(\chi'_{ST})^1 = -6,934$

$\gamma'_M = 0,78489$ $\qquad$ $(\chi'_{TR})^1 = 4,673$

Etant donné la précision avec laquelle sont évalués les termes $(\chi'_{ST})^1$ et $(\chi'_{TR})^1$, il n'est pas nécessaire d'augmenter les décimales de α_L pour rechercher l'exacte concordance de γ_M et γ'_M.

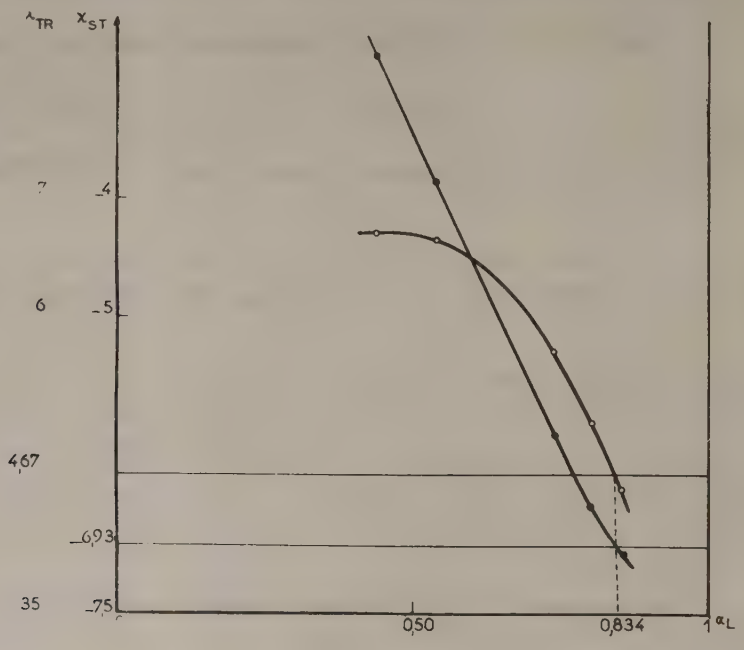


FIG. 16

2) *Acide succinique*. Afin d'évaluer l'influence d'une petite variation de la position des atomes sur les résultats moléculaires, le même calcul a été effectué en utilisant successivement les données cristallographiques de Morrison [31] et celles de Broadley [32] Les données magnétiques sont, dans les deux cas, celles que l'on obtient en combinant chacune de ces structures avec celle de l'acide adipique [34]

Tous les résultats obtenus pour chacun des 2 acides sont condensés dans le Tableau 18. Ils comprennent les susceptibilités principales moléculaires déduites de la relation : $K_L + K_M + K_N = 3\,\overline{\chi}$ (les valeurs de $\overline{\chi}$ figurent dans le Tableau 11), ainsi que les angles trouvés entre les axes principaux de la molécule d'une part et ceux du groupement CO_2H ou de la liaison $C = O_1$ d'autre part.

Tableau 18

Axe cristallographique	Axe de référence	Acide adipique [34]			Acide succinique [31]			Acide succinique [32]		
		L	M	N	L	M	N	L	M	N
a	O R	0,83400	0,34970	0,42679	0,67871	0,43500	0,59172	0,62051	0,48400	0,61702
c'	O S	0,55108	-0,48932	-0,67593	0,72830	-0,29499	-0,61851	0,76647	-0,20792	-0,60770
b	O T	-0,02753	0,79892	-0,60081	-0,09450	0,85074	-0,51702	-0,16584	0,85001	-0,49998
Anisotropies		$K_L - K_N = 17,414$ $K_M - K_N = 8,351$			$K_L - K_N = 12,562$ $K_M - K_N = 8,139$			$K_L - K_N = 11,754$ $K_M - K_N = 7,555$		
Susceptibilités principales		K_L	K_M	K_N	K_L	K_M	K_N	K_L	K_M	K_N
		-72,584	-81,647	-89,998	-52,698	-57,121	-65,260	-53,042	-57,241	-64,796
Groupement CO_2H		8°,9	7°,6	7°,1	4°,8	10°,4	7°,5	2°,0	2°,1	1°,0
Liaison $C=O_1$		19°,5	19°,2		19°,4	19°,0		12°,3	12°,3	

Le trièdre principal de chaque molécule est donc très voisin de celui du groupement carboxylique ainsi que nous l'avions prévu.

Le changement de données cristallographiques (avec toutes les modifications d'anisotropie des liaisons et des composantes cristallines calculées qu'il entraîne) se traduit pour l'acide succinique par une modification de la position de ses axes principaux telle que :

$$L^{(31)}, L^{(32)} = 5°,7 \qquad M^{(31)}, M^{(32)} = 5°,7 \qquad N^{(31)}, N^{(32)} = 1°,8,$$

et une variation de 5 à 7 % de ses anisotropies moléculaires.

Cette incertitude est très petite si on la compare à celle qui survient lorsque l'on ne tient pas compte des éléments anisotropes de la molécule. En effet, le nombre des équations indépendantes dont on dispose est alors limité à trois, dont on extrait les expressions des anisotropies et la relation (20) entre les cosinus directeurs de deux axes.

D'après les données cristallographiques de l'acide succinique, la normale N_{CO_2H} au plan des liaisons C-O fait un angle de 10°,5 avec la normale $N_{C'_1C_1C_2}$ au plan de la chaîne carbonée, l'axe principal N de la molécule peut donc être voisin de ces 2 directions dont la seconde figure parmi les axes arbitrairement choisis par Morrison et Robertson [31]. On peut également supposer que les axes L et M sont proches des axes principaux de la double liaison C = O et essayer tour à tour ces axes dont les probabilités sont peu différentes. Nous leur joignons les axes du groupement carboxylique (déterminés avec l'intervention des éléments anisotropes de la molécule) qui sont cependant peu éloignés de la solution.

Le Tableau 19 illustre la dispersion des valeurs des anisotropies moléculaires auxquelles conduisent ces différentes hypothèses dans lesquelles nous avons également calculé $(\chi'_{TR})^1$ et $(\chi'_{ST})^1$.

Tableau 19

Axe fixé	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	$(\chi'_{TR})^1$	$(\chi'_{ST})^1$
$N = N_{C'_1C_1C_2}$	7,971	5,118	-0,917	2,387
$M = x_{C_2=O_1}$	10,485	6,121	-1,609	3,919
$L = -y_{C_2=O_1}$	11,693	5,126	-1,803	4,617
$N = N_{CO_2H}$	11,044	5,938	-1,312	4,364
$M = x_{CO_2H}$	10,003	6,745	-2,443	3,204
$L = -y_{CO_2H}$	19,393	11,109	-5,051	9,314

MAGNÉTOCHIMIE. — *Calcul des susceptibilités magnétiques principales d'une molécule à partir de ses composantes tensorielles suivant les axes d'un référentiel donné.* Note (*) de Mlle **Jacqueline de Villepin** présentée par M. Paul Pascal.

Un exemple de ce problème se rencontre dans l'étude d'un cristal triclinique quand, ayant déterminé par des mesures magnétiques les composantes $\sum_{\text{molécules}} \chi_{ij}$ du tenseur cristallin relatif à un référentiel ORST donné, on cherche les susceptibilités principales K_L, K_M, K_N de la molécule ainsi que les cosinus directeurs de ses axes principaux dans le système d'axes ORST (i, j = R, S, T).

Soient α_k, β_k, γ_k les cosinus directeurs inconnus d'un axe principal moléculaire k dans ce système d'axes (k = L, M, N).

Le système d'équations, reliant les susceptibilités principales de la molécule aux composantes $\sum \chi_{ij}$ mesurées, découle aisément des règles de composition des tenseurs. Lorsque les contributions de chacune des molécules de la maille à une composante cristalline sont identiques (cas du système triclinique), la valeur de cette composante, rapportée à la masse d'une molécule, représente la contribution individuelle χ_{ij} d'une molécule. Le système d'équations correspond alors à un simple changement d'axes

$$(I)\quad \begin{cases} (1)\ \chi_{SS}-\chi_{TT}=(\beta_L^2-\gamma_L^2)(K_L-K_N)+(\beta_M^2-\gamma_M^2)(K_M-K_N), \\ (2)\ \chi_{RR}-\chi_{TT}=(\alpha_L^2-\gamma_L^2)(K_L-K_N)+(\alpha_M^2-\gamma_M^2)(K_M-K_N), \\ (3)\ \chi_{RR}-\chi_{SS}=(\alpha_L^2-\beta_L^2)(K_L-K_N)+(\alpha_M^2-\beta_M^2)(K_M-K_N), \\ (4)\ \chi_{RS}=\alpha_L\beta_L(K_L-K_N)+\alpha_M\beta_M(K_M-K_N), \\ (5)\ \chi_{ST}=\beta_L\gamma_L(K_L-K_N)+\beta_M\gamma_M(K_M-K_N), \\ (6)\ \chi_{TR}=\gamma_L\alpha_L(K_L-K_N)+\gamma_M\alpha_M(K_M-K_N). \end{cases}$$

Dans le cas d'un cristal monoclinique dont l'axe de symétrie a été choisi pour axe de référence OT, deux de ces contributions individuelles χ_{ST} et χ_{TR} ne peuvent être mesurées, car la somme de chacune d'elles pour l'ensemble des molécules de la maille est nulle

$$\sum \chi_{ST}=\sum \chi_{TR}=0.$$

Nous avons montré, dans un précédent Mémoire (1), qu'il était cependant possible de calculer la valeur de ces termes si l'on a pu évaluer les constantes magnétiques des éléments anisotropes de la molécule et la position de leurs axes principaux dans le système d'axes ORST. Un calcul de ce type a été effectué dans l'étude des acides adipique et succinique.

Pour un cristal orthorhombique il faudrait, en outre, calculer χ_{RS}.

Résolution du système (I). — L'une des égalités (1), (2), (3) résulte des deux autres, il reste donc cinq équations pour déterminer les anisotropies

La position de ses axes de symétrie β'_L et γ'_L, fixée par l'angle θ que fait γ'_L avec l'axe γ_L des ordonnées, ne dépend pas de α_L

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\chi_{TR}}{\chi_{RS}}.$$

En posant

$$D = 2\alpha_L^2 \times \frac{(\chi_{RR} - \chi_{SS})\chi_{ST}\chi_{TR} + \chi_{RS}(\chi_{ST}^2 - \chi_{TR}^2)}{\chi_{TR}^2},$$

son équation réduite est

$$-\frac{\beta'^2_L}{\frac{D}{\chi_{RS} + \sqrt{\chi_{RS}^2 + \chi_{TR}^2}}} - \frac{\gamma'^2_L}{\frac{D}{\chi_{RS} - \sqrt{\chi_{RS}^2 + \chi_{TR}^2}}} = 1.$$

Le nombre des couples β_L, γ_L ainsi déterminés est inférieur ou égal à quatre. Il est fréquent que la configuration de la molécule permette de réduire ce chiffre et même de choisir un couple, c'est le cas des acides adipique et succinique auxquels nous avons appliqué ce procédé. Mais, même dans le cas contraire, il est toujours possible d'arriver à la solution.

3° On détermine les cosinus directeurs α_M, β_M, γ_M pour chaque axe L ainsi fixé, en utilisant l'équation (13).

4° On compare γ_M à la valeur γ'_M obtenue en reportant dans l'équation (12) les valeurs de α_M et β_M.

5° On fait varier α_L. Lorsque $\gamma_M = \gamma'_M$, pour une valeur unique de α_L et un seul couple β_L, γ_L dont découle toute la solution du problème, les cosinus directeurs de l'axe M vérifient simultanément les équations (12) et (13).

On pourrait construire les courbes $\gamma_M = f(\alpha_L)$ et $\gamma'_M = g(\alpha_L)$ pour les séries de couples β_L, γ_L et chercher la valeur de α_L qui correspond à l'intersection de deux d'entre elles. Il est plus commode de terminer le calcul en évaluant γ_N, puis $(K_L - K_N)$ et $(K_M - K_N)$ [équations (9) et (10)] pour en arriver à évaluer le second membre des équations (5) et (6) [ce procédé a l'avantage de permettre une vérification en s'assurant que les deux membres de l'une des équations (1), (2), (3), (4) sont bien identiques].

Les valeurs χ'_{ST} et χ'_{TR} ainsi trouvées sont comparées aux premiers membres χ_{ST} et χ_{TR}, elles leur sont égales quand α_L atteint la valeur cherchée. Il suffit de construire l'une des courbes représentant la variation de χ'_{ST} ou χ'_{TR} en fonction de α_L et de noter la valeur de α_L pour laquelle cette ligne rencontre la parallèle à l'axe des abscisses menée par la valeur χ_{ST} ou χ_{TR}. La détermination de α_L est plus facile si l'on construit les deux courbes.

(*) Séance du 25 mars 1963.
(1) J. de Villepin, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 901.
(2) Il est utile de remarquer que le numérateur de $K_M - K_N$ dans l'équation (10) est égal à $-B$.

163.861. — Imp. Gauthier-Villars & C^ie, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).
Imprimé en France.

IV ETUDE MAGNETIQUE DE L'IODOFORME

L'étude de l'iodoforme conduit aux anisotropies élémentaires et moléculaires suivantes qui paraissent les plus vraisemblables, compte tenu de la discussion qui suit :

Elément ou groupement anisotrope (y↑, z, →x)	$K_x - K_z$			
Liaison C — H →x	valeur admise chapitre III			
Liaison $C_{tétra}$ — I →x	- 31,5 ($\lesssim$ - 22,7)			
Molécule	$K_L - K_N$	K_L	K_M	K_N
CHI_3	- 33,029	- 128,98	- 128,98	- 93,94

La structure cristalline de l'iodoforme a été étudiée par Kitaïgorodskii, Khotsyanova et Struckhov[39]. La maille hexagonale contient 2 molécules dont les atomes de carbone ont pour coordonnées :

$$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z \; ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2}.$$

La direction de la liaison C-H, axe de symétrie d'ordre 3 de la molécule, est parallèle à l'axe sénaire c du cristal. Les atomes d'iode sont répartis dans des couches parallèles au plan a b et distantes de $\frac{c}{2}$. Ils occupent, dans la maille, les positions 6 (c).*

Les auteurs précisent les dimensions de la maille et la position des atomes dans la maille définie par leurs coordonnées obliques x, y, z. Ces paramètres et les cosinus directeurs des directions des liaisons dans le système d'axes rectangulaires O a' b c, qui en découlent, sont réunis dans le Tableau 20.

(*)

$x, \; y, \; z$	$\bar{y}, \; x - y, \; z$	$y - x, \; \bar{x}, z$
$\bar{x}, \; \bar{y}, \; z + \frac{1}{2}$	$y, \; y - x, \; z + \frac{1}{2}$	$x - y, \; x, \; z + \frac{1}{2}$

Tableau 20

Atome	Oa x	Ob y	Oc z	Direction de liaison	Oa'	Ob	Oc
C	2/3	1/3	0,096	C - H	0	0	1
I_1	0,356	0,044	0	C - I_1	0,7863	- 0,5209	- 0,3321
I_2	0,956	0,312	0	C - I_2	- 0,8443	- 0,4205	- 0,3321
I_3	0,688	0,644	0	C - I_3	0,0580	0,9414	- 0,3321

A) PREPARATION DES MONOCRISTAUX

L'iodoforme est purifié puis cristallisé à partir de solutions dans l'alcool éthylique.

Les masses des monocristaux obtenus oscillent entre 20 et 132 mg. Ce sont des prismes dont la base est un hexagone, en général régulier, qui peut cependant avoir 2 côtés parallèles beaucoup plus grands que les autres. L'axe cristallographique c est naturellement perpendiculaire au plan de l'hexagone.

La perte de masse des monocristaux pendant la durée d'une mesure d'anisotropie n'excède pas 0,1 %.

B) MESURE DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE PRINCIPALE DU CRISTAL. CALCUL DE SES SUSCEPTIBILITES PRINCIPALES.

L'ellipsoïde des susceptibilités du cristal possède une symétrie de révolution autour de son axe principal OZ parallèle à l'axe sénaire c. Il suffit de suspendre le cristal dans l'induction B suivant une direction quelconque OR normale à l'axe c pour mesurer directement son anisotropie principale : $\Delta\chi_{\text{iodof. R}} = \chi_{XX} - \chi_{ZZ} = \chi_{YY} - \chi_{ZZ}$

Le corps de référence, utilisé pour l'étalonnage des fils de quartz, est le dibenzyle et la masse moléculaire M_o de l'iodoforme vaut : $393{,}748 \times 10^{-3}$ Kg.

L'expression de cette anisotropie est donc :

$$\Delta\chi_{\text{iodof.R}} = 78{,}6 \times \frac{393{,}748 \times 10^{-3}}{182{,}252 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{\text{iodof. R}}}{\rho_{\text{dib. b}}} \times \cos 2\varphi_{R_o}$$

Les résultats expérimentaux (mesures d'anisotropie, de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ et relations entre les différents systèmes d'axes résumées par ailleurs dans la Fig.17) sont présentés dans le Tableau 21 avec les valeurs qu'ils conduisent à attribuer aux caractéristiques principales du cristal.

Tableau 21

Axe de suspension	O R	O S	O T	
Axe principal magnétique	O X	O Y	O Z	
Axe cristallographique	a'	b	c	
Angle d'équilibre φ_{Re}	$\pi/2$	Caractéristiques principales du cristal	Valeur	Précision
Numéro du cristal	$\frac{\rho_{iodof.\ R}}{\rho_{dib.\ b}}$			
1	0,19505	$\chi_{XX} - \chi_{ZZ} = \chi_{YY} - \chi_{ZZ}$	- 33,029	0,44
2	0,19520			
3	0,19085	$\bar{\chi}$	-117,3	0,6
4	0,20095			
5	0,19135	χ_{XX}	-128,98	0,75
6	0,19335	χ_{YY}	-128,98	0,75
Moyenne	0,1945	χ_{ZZ}	- 93,94	0,9
Dispersion expérimentale absolue	0,0026			
Dispersion expérimentale relative	1,33 %			

Les constantes magnétiques du cristal se rapportent à la masse d'une molécule.

C) DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Détermination des constantes magnétiques de la molécule. La direction de la liaison C-H représente, dans la molécule, un axe de symétrie d'ordre 3, par conséquent un axe principal magnétique moléculaire O N autour duquel l'ellipsoïde des susceptibilités possède une symétrie de révolution.

D'autre part, toutes les liaisons C-H sont parallèles à l'axe sénaire c du cristal. Il s'ensuit que l'axe de révolution O N de chaque molécule est parallèle à c donc à l'axe de révolution O Z de l'ellipsoïde des susceptibilités du cristal. Les constantes magnétiques de la molécule sont celles du cristal dans lesquelles les axes principaux cristallins O X, O Y, O Z sont respectivement remplacés par O L, O M, O N (Tableau 21).

2) Détermination des constantes magnétiques des éléments anisotropes de la molécule. Ces éléments anisotropes sont la liaison σ C-H et le groupement «liaison C-I» formé par une liaison σ C-I et les 3 doublets libres de l'iode. Quel que soit l'état d'hybridation de l'atome d'iode, les axes principaux du groupement «liaison C - I» sont la direction

x_{C-I} de la liaison σ C - I et deux directions quelconques y_{C-I}, z_{C-I} situées dans le plan perpendiculaire à la première avec : $(K_y - K_z)_{C-I} = 0$.

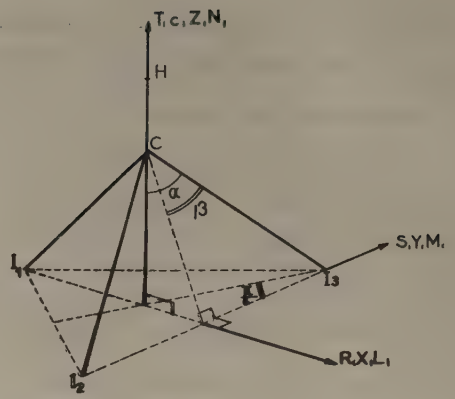


FIG. 17

Les positions des atomes d'iode par rapport à l'atome de carbone correspondent à des angles : $I-C-I = 2\beta = 109^\circ 33'$.

L'influence des interactions interatomiques dans le cristal n'altère pas la symétrie ternaire de la molécule, elle peut seulement se manifester par une déformation de l'angle 2β à partir de celui du tétraèdre régulier, déformation qui entraîne une translation du plan des atomes d'iode dans une direction parallèle à l'axe c.

Les auteurs des données cristallographiques traduisent la précision de leurs mesures par une incertitude de 5° dans la détermination de cet angle.

Le calcul des limites d'erreur des anisotropies élémentaires est plus simple lorsque les cosinus directeurs des liaisons dans le système d'axes O a' b c sont exprimés en fonction de cet angle.

Soit α l'angle aigu que fait la direction de chaque liaison C - I avec x_{C-H}.

Les cosinus directeurs précédents prennent la forme indiquée dans le Tableau 22.

Tableau 22

Direction de la liaison	O X a'	O Y b	O Z c
x_{C-H}	0	0	1
x_{C-I_1}	$\sin\alpha$	0	$\cos\alpha$
x_{C-I_2} x_{C-I_3}	$\sqrt{\cos^2\beta - \cos^2\alpha}$	$\sin\beta$	$\cos\alpha$

L'équation reliant les susceptibilités principales du cristal à celles des éléments anisotropes est ainsi :

$$\chi_{XX} - \chi_{ZZ} = \chi_{YY} - \chi_{ZZ} = -33{,}029$$

$$= -(K_x - K_z)_{C-H} + (-\cos^2\alpha + 2\sin^2\beta - 2\cos^2\alpha)(K_x - K_z)_{C-I}$$

En tenant compte de l'égalité : $\cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \cos\frac{\pi}{6}$ ou $\sin \beta = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \alpha$ on obtient la relation très simple :

$$33{,}029 = (K_x - K_z)_{C-H} + 3 \cos 2\beta \, (K_x - K_z)_{C-I} \qquad (21)$$

D'où l'on déduit : $(K_x - K_z)_{C-I} = \dfrac{33{,}029 - (K_x - K_z)_{C-H}}{3 \cos 2\beta}$

D'après l'étude des acides succinique et adipique, l'anisotropie de la liaison C-H est égale à 1,57.

Pour l'angle $2\beta = 109°33'$ qui correspond sensiblement à celui du tétraèdre régulier, on trouve : $(K_x - K_z)_{C-I} = -31{,}46$.

Quelles sont les limites de cette anisotropie lorsque chacune des 3 données indépendantes, dont elle est déduite, varie dans le domaine de valeurs qui lui est attribué expérimentalement ?

On peut écrire :

$$\frac{\Delta (K_x - K_z)_{C-I}}{(K_x - K_z)_{C-I}} = -\operatorname{tg} 2\beta \, \Delta(2\beta) + \frac{\Delta (\chi_{xx} - \chi_{zz}) + \Delta (K_x - K_z)_{C-H}}{33{,}029 - (K_x - K_z)_{C-H}}$$

En remplaçant les termes de cette expression par leurs valeurs numériques, il vient :

$$\frac{\Delta (K_x - K_z)_{C-I}}{(K_x - K_z)_{C-I}} = 2\sqrt{2} \times \frac{5\pi}{180} + \frac{0{,}44 + 0{,}50}{31{,}46} = 24{,}68\,\% + 2{,}95\,\% = 27{,}63\,\%$$

L'erreur commise sur la détermination de $(K_x - K_z)_{C-H}$ est estimée approximativement à 0,5 mais on voit qu'elle intervient peu, la majeure partie (82 %) de l'erreur relative totale qui peut affecter $(K_x - K_z)_{C-I}$ provient de l'imprécision des données cristallographiques.

Dans ces conditions le domaine de valeurs attribuable à l'anisotropie $(K_x - K_z)_{C-I}$ peut être représenté par la double inégalité :

$$-40{,}1 \quad < \quad (K_x - K_z)_{C-I} \quad < \quad -22{,}7$$

La valeur absolue la plus faible correspond à un angle 2β supérieur à celui du tétraèdre régulier, hypothèse plus vraisemblable que son inverse si l'on considère les répulsions qui s'exercent entre les nuages électroniques des atomes d'iode.

Baudet [9] a calculé les susceptibilités principales de la liaison $C_{tétra}$ - I et celles d'un doublet libre de l'iode pour 2 valeurs du coefficient d'hybridation μ des orbitales de l'atome d'iode.

μ	Liaison $C_{tétra}$ - I $(K_x - K_z)_{C\ tétra\ -\ I}$	Doublet libre de I $(K_x - K_z)_{doublet}$
1,732	2,71	1,34
∞	3,37	- 3,53

a) μ = 1,732. Les orbitales de l'atome d'iode forment un tétraèdre régulier, l'anisotropie du groupement « liaison C-I » est exprimée par :

$$(K_x - K_z)_{C-I} = (K_x - K_z)_{liaison} - (K_x - K_z)_{doublet} = 1,37.$$

b) $\mu = \infty$. La liaison est assurée par un électron s. La susceptibilité de l'ensemble des 3 doublets libres, disposés suivant les orbitales 5 p_x, 5 p_y, 5 p_z de l'atome d'iode, est isotrope. L'anisotropie du groupement « liaison C-I » se réduit à celle de la liaison :

$$(K_x - K_z)_{C-I} = 3,37.$$

Dans les deux hypothèses, le signe de l'anisotropie est l'inverse de celui qu'indique l'expérience et sa valeur absolue beaucoup plus faible.

L'étude de la liaison C-Cl conduit aux mêmes conclusions.

V ETUDE MAGNETIQUE DE L'HEXACHLOROETHANE

L'étude de l'hexachloroéthane conduit aux anisotropies élémentaires et moléculaires suivantes qui paraissent les plus vraisemblables, compte tenu de la discussion qui suit :

Elément ou groupement anisotrope (y, z, x)	$K_x - K_z$				
Liaison C—C→x Liaison C—Cl→x	valeur admise chapitre III - 7,35				
Molécule	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
$C_2 Cl_6$	16,483	0,558	- 101,00	- 116,92	- 117,48

Lorsque la température est inférieure à 45° c, la maille élémentaire du cristal d'hexachloroéthane est orthorhombique.

L'analyse de sa structure par diffraction des rayons X, est due à Sasada et Atoji[40]. La maille contient 4 molécules ; chacune d'elles admet un plan de symétrie, perpendiculaire à l'axe cristallographique b. Les deux atomes de carbone et les atomes de chlore Cl_1 et Cl_2 de la molécule sont situés dans ce plan, ils occupent avec leurs homologues, dans la maille, les positions 4 (c) *. Les autres atomes de chlore Cl_3 et Cl_4 sont dans les positions équivalentes 8 (d)*.

(*)

8 (d)	x, y, z	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$
	$x, \frac{1}{2} - y, z$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$

Pour y = 0,250, les 2 lignes sont identiques et représentent les coordonnées des positions 4 (c).

Les auteurs du mémoire indiquent les dimensions a, b, c, de la maille orthorhombique ainsi que les coordonnées x, y, z des 6 atomes indépendants. A côté des valeurs numériques de ces paramètres figurent également, dans le Tableau 23, les carrés des cosinus directeurs des liaisons, dans le système d'axes O a c b, qu'elles permettent de calculer.

Tableau 23

Dimensions de la maille	a	b	c	Axe	a	c	b
	11,540 A°	10,165 A°	6,407 A°	Carrés des cos. directeurs de la liaison	α_x^2	β_x^2	γ_x^2
Coordonnées paramétriques	x	y	z				
C_1	0,111	0,250	- 0,212	$C_1 - C_2$	0,04403	0,95597	0
C_2	0,139	0,250	0,023	$C_1 - Cl_1$	0,71139	0,28861	0
Cl_1	0,240	0,250	- 0,360	$C_2 - Cl_2$	0,72588	0,27412	0
Cl_2	0,008	0,250	0,168	$C_1 - Cl_3$	0,27603	0,05648	0,66750
Cl_3	0,030	0,393	- 0,278	$C_2 - Cl_4$	0,28501	0,05185	0,66314
Cl_4	0,221	0,108	0,086				

A) PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Le solvant utilisé pour la purification et la cristallisation de l'hexachloroéthane est l'alcool éthylique.

L'aspect des monocristaux ainsi obtenus est analogue à celui décrit par K. Yardley (1928) [41], notamment en ce qui concerne leur apparence pseudo-hexagonale lorsqu'ils sont observés dans la direction [010] . Leurs masses sont comprises entre 20 et 125 mg.

B) MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES CRISTALLINES. CALCUL DES CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DU CRISTAL

La sublimation de ce composé est comparable à celle de l'iode, la masse m qui intervient dans le calcul du rapport : $\rho_{hex} = \frac{\tilde{\alpha}_c - \frac{\pi}{4}}{m}$ est celle du cristal immédiatement après la mesure d'anisotropie.

L'étude magnétique d'une série de cristaux d'hexachloroéthane (corps de référence : le dibenzyle) conduit aux résultats exposés dans le Tableau 24.

Tableau 24

Axe de suspension j	O R	O S	O T
Axe principal magnétique	O X	O Y	O Z
Axe cristallographique	a	c	b
Angle d'équilibre φ_{je}	0	$\pi/2$	$\pi/2$
Signe de $\Delta\chi_{hex.\,j}$	$\chi_c - \chi_b > 0$	$\chi_b - \chi_a < 0$	$\chi_a - \chi_c < 0$
Numéro du cristal	$\frac{\rho_{hex.\,a}}{\rho_{dib.\,b}}$	$\frac{\rho_{hex.\,c}}{\rho_{dib.\,b}}$	$\frac{\rho_{hex.\,b}}{\rho_{dib.\,b}}$
1	0,15348	0,01256	0,13838
2	0,15374	0,01229	0,14150
3	0,15734	0,01345	0,14010
4	0,15261	0,01274	0,13895
5	0,15415	0,01349	0,13977
6	0,15211	0,01399	0,14149
7	0,15489	0,01329	0,14175
8	0,15135	0,01383	0,13898
9	0,15318	0,01430	0,14272
Moyenne	0,15365	0,01332	0,14040
Dispersion expérimentale absolue	0,00149	0,00054	0,00130
Dispersion expérimentale relative	0,97 %	4,07 %	0,92 %

La concordance des systèmes d'axes qui apparaît dans le tableau permet de n'utiliser par la suite que les notations relatives au trièdre a b c.

La valeur 0,01332 du rapport correspondant à la plus faible anisotropie se présente, malgré la difficulté de sa mesure, comme un bon contrôle de la différence :

$$\frac{\rho_{hex.\,a}}{\rho_{dib.\,b}} - \frac{\rho_{hex.\,b}}{\rho_{dib.\,b}} = 0{,}01325$$

chiffre que nous adopterons dans nos calculs.

La masse moléculaire de l'hexachloroéthane est : $M_o = 236{,}762 \times 10^{-3}$ Kg.

L'anisotropie, dans le plan normal à l'axe de suspension j, est donnée par l'expression:

$$\Delta\chi_{hex.l} = 78{,}6 \times \frac{236{,}762 \times 10^{-3}}{182{,}252 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{hex.l}}{\rho_{dib.b}} \times \cos 2\varphi_{je} \qquad (j = a,b,c)$$

En reportant les données magnétiques dans cette formule on obtient les valeurs des anisotropies principales indiquées avec celles de la susceptibilité moyenne et des susceptibilités principales du composé dans le Tableau 25 (chiffres relatifs à la masse d'une molécule).

Tableau 25

Inconnue	$\chi_a - \chi_b$	$\chi_c - \chi_b$	$\chi_c - \chi_a$	$\bar{\chi}$	$-\chi_a$	χ_b	χ_c
Valeur	1,353	15,688	14,335	- 111,8	- 116,13	- 117,48	- 101,79
Précision	0,055	0,152	0,133	0,6	0,67	0,67	0,70

C) DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Choix des axes principaux magnétiques de la molécule. D'après les données cristallographiques[40], la molécule admet un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe cristallographique b. L'un des axes principaux moléculaires N par exemple est donc parallèle à cet axe, les deux autres L et M se trouvent dans le plan a c. Les auteurs du mémoire considèrent d'autre part que les différences de longueur des liaisons C - Cl, observées dans la molécule, sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, la même remarque s'applique aux angles existant entre les directions de ces liaisons ; ils attribuent par conséquent à la molécule une symétrie ternaire autour de la direction de la liaison C - C.

S'il en est ainsi, l'axe principal moléculaire L est dirigé suivant $C_1 - C_2$, avec $K_M - K_N = 0$ et l'axe M est perpendiculaire à cette direction dans le plan a c (Fig. 18).

2) Etude de la légitimité de cette hypothèse. La forme des équations reliant les susceptibilités principales de la molécule à celles du cristal est telle que l'égalité $K_M = K_N$ entraîne la relation :

$$tg^2\alpha = \frac{\chi_b - \chi_c}{\chi_b - \chi_a} \qquad (22)$$

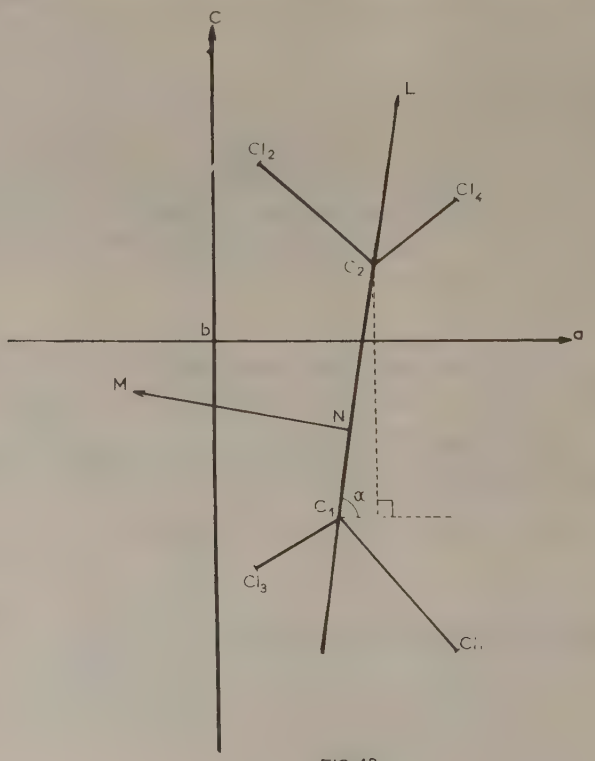


FIG. 18

La comparaison de ces 2 termes dont l'un est déduit des données des rayons X, l'autre des résultats magnétiques, a été développée dans l'étude du cristal d'iode, nous donnerons seulement les conclusions tirées de son adaptation au cas de l'hexachloroéthane .

La longueur de la liaison $C_1 - C_2$, égale à 1,54 A°, peut être considérée comme exacte à 0,02 A° près. Cette précision qui n'est pas fournie par les cristallographes, correspond à une erreur double de celle envisagée pour la liaison I-I.

On constate que les valeurs de chacun des membres de la relation (22) sont différentes :

$$\begin{cases} tg^2\alpha = 21{,}712 & \alpha = 77^\circ\ 53'\ 15'' \\ \dfrac{\chi_b - \chi_c}{\chi_b - \chi_a} = 11{,}596 = tg^2\alpha'' & \alpha'' = 73^\circ\ 38'\ 4'' \end{cases}$$

L'évaluation des erreurs respectives qui les affectent conduit à leur assigner les domaines de valeurs :

$$11{,}01 < \frac{\chi_b - \chi_c}{\chi_b - \chi_a} < 12{,}18 \qquad 18{,}96 < tg^2\alpha < 24{,}46$$

Ceux-ci restent entièrement distincts même si l'on considère la limite supérieure 12,80 du rapport $\dfrac{\chi_b - \chi_c}{\chi_b - \chi_a}$ qui résulte des valeurs extrêmes obtenues au cours des mesures.

Dans ces conditions il ne semble pas possible d'admettre que la molécule d'hexachloroéthane puisse jouir, dans le cristal, d'une symétrie électronique de révolution autour de la liaison C-C. L'angle α'' (entre la direction de la liaison C-C et l'axe a) qui correspondrait à une telle symétrie est inférieur de 4°,25 à l'angle α indiqué par les rayons X.

D) NOUVEL ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS MAGNETIQUES

La différence angulaire $\alpha - \alpha''$, observée dans le cas de l'iode, est égale à 1°,15 lorsque l'on néglige l'influence des interactions moléculaires sur la répartition électronique dans la molécule.

Pour la molécule de soufre, l'écart $\alpha'' - \alpha = 20^\circ 9$ est réduit à 46' quand on tient compte de sa déformation géométrique et partiellement de sa déformation électronique en ce qui concerne la position des doublets libres des atomes de soufre.

L'angle $\alpha'' - \alpha$ paraît trop important dans l'hexachloroéthane pour être imputé à la seule déformation électronique de la molécule. Essayons de l'évaluer dans l'hypothèse où la symétrie de la molécule est réduite à son minimum, le plan perpendiculaire à l'axe b.

1) Choix des axes principaux de la molécule. L'ensemble des interactions modifiant la distribution électronique dans une molécule donnée d'hexachloroéthane admet le même plan de symétrie, parallèle au plan ac, que la molécule.

L'un des axes principaux N de la molécule perturbée est donc l'axe b, perpendiculaire au plan de symétrie commun à la molécule isolée et au groupe des interactions. Les deux autres L et M, situés dans le plan a c, sont repérés par l'angle α' entre les axes L et a.

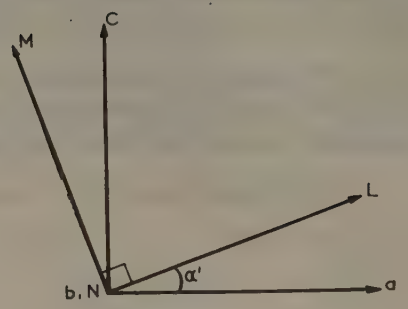


FIG. 19

2) Détermination des éléments anisotropes de la molécule. Pour la raison déjà donnée dans l'étude du soufre, il ne sera pas tenu compte des interactions parmi les éléments anisotropes de la molécule. Ceux-ci sont alors la liaison C-C et les 6 groupements « liaison C - Cl » dont chacun se compose d'une liaison C-Cl et des 3 doublets libres de l'atome de chlore.

Quel que soit l'état d'hybridation de l'atome de chlore, l'ellipsoïde des susceptibilités du groupement « liaison C - Cl » possède une symétrie de révolution autour de la liaison C-Cl qui est son axe principal x_{C-Cl}. L'anisotropie, dans le plan normal à cette direction, est nulle: $(K_y - K_z)_{C-Cl} = 0$.

Les carrés des cosinus directeurs des axes principaux des éléments anisotropes de la molécule figurent dans le Tableau 23.

3) Mise en équation de ces diverses données. En introduisant, dans les équations générales établies dans le premier chapitre, les coefficients numériques propres à l'hexachloroéthane, on obtient le double système :

Système I		Système II	
$(K_L - K_M) \cos 2\alpha' =$	$-14{,}335$	$= -0{,}91194\,(K_x - K_z)_{C-C} + 1{,}77993\,(K_x - K_z)_{C-Cl}$	(23)
$(K_L - K_N) \sin^2\alpha' + (K_M - K_N) \cos^2\alpha' =$	$15{,}688$	$= 0{,}95597\,(K_x - K_z)_{C-C} - 1{,}88186\,(K_x - K_z)_{C-Cl}$	(24)
$(K_L - K_N) \cos^2\alpha' + (K_M - K_N) \sin^2\alpha' =$	$1{,}353$	$= 0{,}04403\,(K_x - K_z)_{C-C} - 0{,}10192\,(K_x - K_z)_{C-Cl}$	(25)
$\frac{K_L - K_M}{2} \sin 2\alpha' =$	$\frac{14{,}335 \operatorname{tg} 2\alpha'}{2}$	$= 0{,}20516\,(K_x - K_z)_{C-C} - 0{,}40633\,(K_x - K_z)_{C-Cl}$	(26)
$(K_L - K_N) + (K_M - K_N) =$	$17{,}041$	$= (K_x - K_z)_{C-C} - 1{,}98378\,(K_x - K_z)_{C-Cl}$	(27)
$K_L + K_M + K_N =$	$335{,}4$		(28)

4) Résolution et discussion de ces systèmes. Le mode de détermination des inconnues et les calculs d'erreurs sont semblables à ceux qui sont développés dans l'étude de l'iode.

Leur application au double système particulier à l'hexachloroéthane donne les valeurs numériques des caractéristiques principales de la molécule et de ses éléments anisotropes présentées avec leur précision dans le Tableau 26.

Tableau 26

Elément ou groupement anisotrope	Liaison C - C	Groupement C - Cl	Molécule						
Inconnue	$(K_x - K_z)_{C-C}$	$(K_x - K_z)_{C-Cl}$	α'	$K_L - K_M$	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
Valeur	- 64,9	- 41,3	77° 5'20''	15,925	16,483	0,558	- 101,00	- 116,92	- 117,48
Précision*	7,6	3,8	5'	0,15	0,18	0,13	0,71	0,69	0,67

* Le calcul de ces erreurs suppose les données cristallographiques exactes.

En résumé, l'étude magnétique des cristaux d'hexachloroéthane et de soufre conduit qualitativement aux mêmes conclusions.

La cristallographie permet d'attribuer à la configuration géométrique de la molécule d'hexachloroéthane trois propriétés :

a) sa symétrie minimale est celle d'un plan perpendiculaire à l'axe b.
b) elle peut admettre également la direction de la liaison C-C pour axe de symétrie d'ordre 3 sans que la sensibilité de la méthode soit suffisante pour acquérir une certitude.
c) cette direction, qui serait dans l'affirmative un axe principal magnétique de révolution OL, est située dans le plan ac et inclinée sur l'axe a d'un angle α.

D'après les données magnétiques l'angle α'' (entre OL et l'axe a), qui correspond à une symétrie électronique de révolution autour de OL, est inférieur de 4°,25 à l'angle α fixé par les rayons X. Compte tenu des erreurs expérimentales inhérentes aux deux méthodes, la différence $\alpha - \alpha''$ reste supérieure à 3°,1.

Nous avons donc envisagé à l'exemple du soufre la possibilité d'une dissymétrie géométrique créée dans la molécule par les forces d'interaction moléculaires ; les différences observées par les cristallographes sont alors significatives et le seul élément de symétrie de la molécule est un plan perpendiculaire à l'axe b.

Le calcul de toutes les caractéristiques principales de la molécule, effectué sur cette base, conduit à un nouvel axe moléculaire OL, dont la direction fait, avec l'axe a dans le plan ac, un angle α'. On constate que l'écart $\alpha - \alpha'$ est réduit à 48' et rien n'exige qu'il soit nul. Par conséquent si la distribution électronique dans la molécule n'est pas autrement perturbée, les caractéristiques moléculaires ainsi déterminées sont exactes, sinon l'influence des interactions sur les résultats étant petite, on peut considérer que ces valeurs sont une bonne approximation de leurs grandeurs réelles. Notons que la susceptibilité $K_{N'}$ égale à la susceptibilité principale cristalline $\chi_{C'}$, est indépendante de toute hypothèse.

Les valeurs des anisotropies de liaison ainsi estimées sont beaucoup trop élevées mais elles dépendent essentiellement de la dissymétrie géométrique de la molécule. On peut apprécier leur extrême sensibilité à une très petite variation de position des atomes en attribuant au tétraèdre $C_2\,Cl_2\,(Cl_4)_2$ la même orientation que celle du groupement $C_1\,Cl_1\,(Cl_3)_2$, autrement dit en concédant à la molécule un centre de symétrie. On trouve :

$$(K_x - K_z)_{C-C} = -5,14 \qquad (K_x - K_z)_{C-Cl} = -11,04$$

On peut cependant déduire de l'équation (26) une relation entre ces deux anisotropies qui dépend, dans une très faible mesure, de la dissymétrie (géométrique et électronique) de la molécule. En remplaçant α' par sa valeur il vient :

$$(K_x - K_z)_{C\text{-}C} - 1{,}981^{*} (K_x - K_z)_{C\text{-}Cl} = 17{,}42.$$

Les termes connus de cette égalité sont d'ailleurs très voisins de ceux de l'équation (27). En utilisant la valeur de $(K_x - K_z)_{C\text{-}C}$ précédemment déterminée, soit 2,83, on obtient approximativement :

$$\boxed{(K_x - K_z)_{C\text{-}Cl} = - 7{,}35}$$

La comparaison de ces chiffres à ceux de la dernière hypothèse formulée (deux tétraèdres CCl_3 dissymétriques mais identiques) suggère qu'une infime variation des paramètres de position des atomes pourrait amener leur coïncidence. En effet il suffit de remplacer la coordonnée $y = 0{,}143$ de la liaison $C_1 - Cl_3$ par $y = 0{,}1445$ (ce qui revient à éloigner très légèrement les 2 atomes de chlore du plan de symétrie moléculaire) pour obtenir :

$$(K_x - K_z)_{C\text{-}C} = 2{,}55 \qquad (K_x - K_z)_{C\text{-}Cl} = - 7{,}02$$

Valeurs auxquelles il correspond un angle $\alpha' = 77°15'30''$, les constantes magnétiques de la molécule sont peu affectées par cette variation de 10' de l'angle α'.

A partir des susceptibilités théoriques de la liaison $C_{tétra} - Cl$ et d'un doublet libre du chlore évaluées par Baudet[9] pour deux valeurs du coefficient d'hybridation de l'atome de chlore, nous avons calculé l'anisotropie du groupement « C - Cl » :

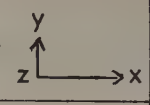
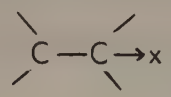
$$(K_x - K_z)_{C\text{-}Cl} = 1{,}09 \text{ ou } 1{,}89$$

La sous-estimation de la valeur théorique s'accompagne donc d'une inversion de signe, nous l'avons également remarqué pour le groupement « C-I ».

(*) Pour un tétraèdre, régulier, ce coefficient serait égal à 2.

VI ETUDE MAGNETIQUE DE L'ACIDE MALEIQUE

L'étude de l'acide maléique conduit aux anisotropies élémentaires et moléculaires suivantes qui paraissent les plus vraisemblables, compte tenu de la discussion qui suit :

Elément ou groupement anisotrope 	$K_x - K_z$	$K_y - K_z$			
Liaison 	8,92	6,10			
Molécule	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
$CO_2H - CH = CH - CO_2H$	18,246	20,254	- 42,39	- 40,38	- 60,63

La structure cristalline de l'acide maléique a été déterminée par Shahat [42] en 1952. La maille monoclinique contient 4 molécules presque planes. Les dimensions de la maille et les coordonnées des atomes indépendants du point de vue de la symétrie sont transcrites dans le Tableau 27.

Tableau 27

Paramètres de la maille	a	b	c
	7,47 A°	10,15 A°	7,65 A°
	$\beta = 123°,5$		
Coordonnées obliques	x	y	z
O_1	0,962	0,238	0,248
O_2	0,112	0,418	0,243
O_3	0,404	0,253	0,244
O_4	0,654	0,153	0,242
C_1	0,966	0,352	0,254
C_2	0,807	0,431	0,257
C_3	0,624	0,390	0,262
C_4	0,565	0,253	0,245

A) PREPARATION DES MONOCRISTAUX

La purification et la cristallisation de l'acide maléique sont réalisées en solution dans l'acétone.

Les monocristaux ont un plan de clivage parfait parallèle à la face (001) et leurs masses sont comprises entre 63 et 221 mg. Quand on a repéré le plan de symétrie d'un cristal, il est donc facile d'identifier ses axes a,c' perpendiculaire au plan (001) et b qui forment le référentiel ORST.

B) MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES CRISTALLINES. CALCUL DES SUSCEPTIBILITES PRINCIPALES DU CRISTAL ET EXAMEN DE DONNEES MAGNETIQUES ANTERIEURES

Les résultats des mesures magnétiques (corps de référence : le dibenzyle) sont classés pour chaque axe de suspension dans le Tableau 28.

Tableau 28

Axe de suspension j	O R	O S	O T
Axe principal magnétique			O Z
Axe cristallographique	- O a	O c'	O b
Angle d'équilibre φ_{j_0}	$\pi/2$	O	O
Numéro du cristal	$\frac{\rho_{ac.mal.R}}{\rho_{dib.b}}$	$\frac{\rho_{ac.mal.S}}{\rho_{dib.b}}$	$\frac{\rho_{ac.mal.T}}{\rho_{dib.b}}$
1	0,3892	0,00509	0,3816
2	0,3832	0,00678	0,3742
3	0,3912	0,00498	0,3892
4	0,3891	0,00804	0, 3827
5	0,3826	0,00628	0,3824
6	0,3897	0,00427	0,3796
7	0,3883	———	———
8	0,3859	———	———
9	0,3883	———	———
Moyenne	0,3875	0,0059	0,3816
Dispersion expérimentale absolue	0,0024	0,0011	0,0031
Dispersion expérimentale relative	0,62 %	18,64 %	0,81 %

La relation entre les 6 mesures d'angle d'équilibre et de rotation critique est exactement vérifiée. La dispersion des valeurs de l'anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe c' est proportionnée aux difficultés expérimentales liées à son évaluation ; par contre les précisions respectives des 2 autres anisotropies sont les meilleures que nous ayons obtenues au cours de toutes nos mesures.

La masse moléculaire de l'acide maléique vaut : $116{,}072 \times 10^{-3}$ Kg.

La formule qui donne l'anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe de suspension i devient :

$$\Delta \chi_{\text{ac. mal. i.}} = 78{,}6 \times \frac{116{,}072 \times 10^{-3}}{182{,}252 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{\text{ac. mal. i}}}{\rho_{\text{dib. b}}} \times \cos 2\varphi_{i\bullet} \qquad (i = R, S, T)$$

On obtient χ_{RS} en remplaçant dans cette expression i par T et $\cos 2\varphi_{i\bullet}$ par $\frac{\sin 2\varphi_{T\bullet}}{2}$

D'après le Tableau 28, $\cos 2\varphi_{i\bullet}$ est égal à 1 ou -1 suivant l'axe de suspension considéré et la nullité de $\sin 2\varphi_{T\bullet}$ entraîne celle de la composante χ_{RS}. Par conséquent les axes principaux du cristal et ceux du trièdre de référence coïncident et l'on a mesuré directement les anisotropies principales du cristal.

Les valeurs de toutes les caractéristiques principales du cristal, accompagnées de leur précision, sont réunies dans le Tableau 29. En les comparant aux résultats obtenus par K. Lonsdale[43], en 1939, on voit que les valeurs des 2 séries concordent à 0,2 % près pour $\chi_{ZZ} - \chi_{YY}$ et mieux de 0,6 % pour $\chi_{XX} - \chi_{YY}$.

Tableau 29

Inconnue	$\chi_a - \chi_{c'}$ $\chi_{XX} - \chi_{YY}$	$\chi_b - \chi_{c'}$ $\chi_{ZZ} - \chi_{YY}$	$\chi_b - \chi_a$ $\chi_{ZZ} - \chi_{XX}$	Ψ	$\bar{\chi}$	χ_a χ_{XX}	$\chi_{c'}$ χ_{YY}	χ_b χ_{ZZ}
Valeur	19,1023	19,3976	0,2953	$\beta - \pi$	-47,80	-41,53	- 60,63	- 41,24
Précision	0,155	0,120	0,055		0,20	0,26	0,29	0,27
Valeur[43]	18,98	19,36	0,44	$\beta - \pi$				

C) DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Choix des axes principaux de la molécule. L'interprétation des résultats tire parti des constantes magnétiques des liaisons C-C, C-H et du groupement carboxylique déterminées dans l'étude des acides succinique et adipique. Etant donné la précision avec laquelle ces valeurs sont obtenues, il ne nous a pas paru nécessaire de tenir compte de la discrimination, établie par le cristallographe, entre les coordonnées z des différents atomes. Nous prendrons donc $z = 0$ pour toutes les liaisons.

L'hypothèse d'une molécule plane, parallèle au plan (001), s'accorde d'ailleurs parfaitement avec le fait que la composante cristalline χ_{RS} est nulle d'après les mesures magnétiques. Elle transforme simplement les expressions de χ_{RS} en fonction des anisotropies de la molécule et de ses éléments anisotropes en une identité.

L'axe principal moléculaire ON est ainsi normal au plan (001). La position des deux autres, situés dans ce plan, est fixée par l'angle α' que fait OL avec l'axe b.

2) Détermination des éléments anisotropes de la molécule. Ces éléments se composent de 2 liaisons C-C, 2 liaisons C-H dirigées suivant les bissectrices intérieures respectives des angles $C_1\,C_2\,C_3$ et $C_2\,C_3\,C_4$, la double liaison $C_2 = C_3$, 4 liaisons C-O et 2 groupements COH, tous situés dans le plan (004) ; l'axe principal z de chacun d'eux est donc parallèle à l'axe c'.

Les 2 autres axes principaux de la double liaison C = C, comprenant la liaison σ et les électrons π, sont naturellement la direction $x_{C=C}$ et la normale $y_{C=C}$ à cet axe dans le plan (004).

Chaque groupement COH a la même composition que celui des acides succinique et adipique dont il ne se distingue que par le signe de l'angle γ inversé dans cette disposition relative des liaisons C-O et C = O.

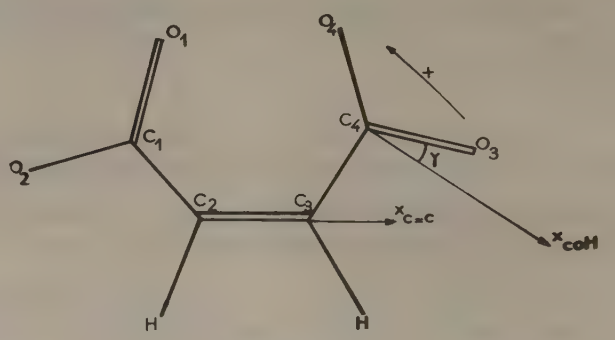


FIG. 20

3) Mise en équation de ces diverses données. On passe facilement des coordonnées du Tableau 27 aux coefficients numériques des inconnues dans le système II* et l'on obtient le double système qui traduit les propriétés magnétiques de l'acide maléique :

Système I		Système II
$\cos 2\alpha' (K_L - K_M) =$	0,2953	$= 0{,}44362\, y'_{C-C} + 0{,}96722\, y'_{C-H} - 0{,}83037\, (y'-x')_{C=C} - 0{,}05393\, y'_{C-O}$ $+ (-0{,}00135 \cos 2\gamma + 0{,}05160 \sin 2\gamma)\,(y'-x')_{COH}$
$(K_L - K_N) + (K_M - K_N) =$	38,4999	$= 2\, y'_{C-C} + 2\, y'_{C-H} + (y'+x')_{C=C} + 4 y'_{C-O} + 2\,(y'+x')_{COH}$
$\frac{\sin 2\alpha'}{2} (K_L - K_M) =$	$(\chi_{TR})'$	$= 0{,}17574\, y'_{C-C} + 0{,}35301\, y'_{C-H} - 0{,}27861\, (y'-x')_{C=C} - 0{,}01342\, y'_{C-O}$ $+ (-0{,}02580 \cos 2\gamma + 0{,}00067 \sin 2\gamma)\,(y'-x')_{COH}$
$K_L + K_M + K_N =$	-143,40	

(*) On pose : $y' = K_x - K_z$ $\qquad x' = K_y - K_z$

4) Résolution et discussion de ces systèmes. Les constantes magnétiques des liaisons C-C, C-H, C-O et du groupement COH précédemment déterminées dépendent du choix de la combinaison des données cristallographiques concernant respectivement les acides succinique et adipique. Nous avons calculé les anisotropies de la liaison C = C et les caractéristiques principales de la molécule pour trois de ces couples de structures.

Tableau 30

Couple	Liaison C=C		Molécule						
	$K_x - K_z$	$K_y - K_z$	$(\chi_{TR})'$	α'	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
(31) (34)	8,922	6,102	0,99349	40° 46'	18,2456	20,2543	-42,39	-40,38	-60,63
(32) (34)	9,140	9,241	0,15246	22° 58'	19,0377	19,4622	-41,60	-41,17	-60,63
(31) (35)	9,998	8,718	0,96260	40° 38'	18,2770	20,2229	-42,36	-40,41	-60,63

La susceptibilité moléculaire K_N, égale à la susceptiblité cristalline χ_{YY}, ne dépend pas du couple de structures choisi.

Mentionnons un bref mémoire, publié en 1954, dans lequel Gupta [44] combine les données magnétiques obtenues par Lonsdale [43] (1939) et les données cristallographiques concernant les axes moléculaires définis par Shahat [42] (1952) pour calculer les susceptibilités principales suivantes de la molécule :

$$K_L = -41,99 \qquad K_M = -44,27 \qquad K_N = -62,32$$

Malheureusement ces axes procèdent d'un choix arbitraire, ce sont :

L = droite passant par les milieux de $C_2 - C_3$ et $O_1 \ldots O_4$.
M = droite joignant C_1 à C_4.
N = normale à ces deux directions.

axes qui ne sont pas principaux comme il découle de la discussion précédente.

Hoarau [12] (1954) a proposé une méthode semi-expérimentale pour calculer l'anisotropie magnétique de molécules conjuguées. Cette méthode lui permet d'évaluer approximativement l'anisotropie magnétique d'une double liaison éthylénique à l'aide de l'expression :

$$\Delta K_{semi} = \frac{[(K_z - K_x) + (K_z - K_y)]_{C=C}}{2} = -6$$

La valeur expérimentale de cette expression qui résulte de l'étude de l'acide maléique est : - 7,5.

Les valeurs théoriques $(K_x - K_z)_{C=C} = 3,29$, $(K_y - K_z)_{C=C} = 1,45$, prévues par Baudet [9] sont plus faibles que les estimations expérimentales.

Signalons enfin un travail théorique de Pople [45] (1962) qui trouve $K_y - K_x = 8,6$, le tenseur des susceptibilités étant de révolution autour de l'axe Oy. Ce résultat non confirmé par l'expérience doit faire l'objet d'une discussion approfondie.

VII ETUDE MAGNETIQUE DU TETRAIODOETHYLENE

L'étude du tétraiodoéthylène conduit aux anisotropies élémentaires et moléculaires suivantes qui paraissent les plus vraisemblables, compte tenu de la discussion qui suit.

Elément ou groupement anisotrope (y, z, x)	$K_x - K_z$	$K_y - K_z$			
Liaison $C = C \rightarrow x$	valeurs admises chapitre VI				
Liaison $C_{tri} - I \rightarrow x$	- 15				
Molécule	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
C_2I_4	- 27,171	- 17,559	- 170,261	- 160,649	- 143,090

La description de la structure cristalline du tétraiodoéthylène a été publiée en 1953 par Khotsyanova, Kitaïgorodskii et Struckhov [46]. La maille monoclinique contient 16 atomes d'iode répartis en 2 molécules A et B indépendantes et leurs symétriques par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe b. La molécule possède un centre de symétrie ; ses 4 atomes d'iode sont donc dans le même plan.

Les paramètres de la maille et les coordonnées des 4 atomes d'iode indépendants* sont donnés dans le Tableau 31 ; la position des atomes de carbone masqués par les atomes d'iode n'est pas précisée.

Tableau 31

Paramètres de la maille	a	b	c
	15,10 A°	4,45 A°	13,00 A°
	$\beta = 109°$		
Coordonnées obliques	x	y	z
I_1	0,0874	0,2671	- 0,1196
I_2	0,1565	0,5854	0,1512
I_3	0,4115	0,2725	0,3131
I_4	0,3421	- 0,1268	0,0291

(*) Chaque atome d'iode $I_{i = 1,2,3,4,}$ possède 3 homologues dont les coordonnées sont :

$$x_i \quad \frac{1}{2} - y_i \quad \frac{1}{2} + z_i$$

$$- x_i \quad \frac{1}{2} + y_i \quad \frac{1}{2} - z_i$$

$$- x_i \quad - y_i \quad - z_i$$

A) PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Le solvant utilisé pour la purification du produit est le chloroforme tandis que les monocristaux sont préparés à partir de solutions benzéniques. Leurs masses varient de 25 à 115 mg et ils ont un plan de clivage parfait parallèle à (100). Les axes c, a' perpendiculaire à (100) et b forment donc un référentiel ORST aisément repérable dans le cristal.

B) MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES CRISTALLINES

Le Tableau 32 résume les résultats magnétiques obtenus pour le tétraiodoéthylène en prenant l'orthodiphénylbenzène comme corps de référence.

L'anisotropie, dans le plan normal à l'axe de suspension j, est donné par l'expression :

$$\Delta\chi_{\text{tétraiod. j}} = 90{,}19 \times \frac{531{,}660 \times 10^{-3}}{230{,}292 \times 10^{-3}} \times \frac{\rho_{\text{tétraiod. j.}}}{\rho_{\text{odb. b}}} \times \cos 2\varphi_{\text{j.o.}}$$

Tableau 32

Axe de suspension j	O R	O S	O T
Axe principal magnétique			O Z
Axe cristallographique	c	a'	b
Angle d'équilibre $\varphi_{\text{j.o.}}$	$\pi/2$	0	- 85° 9'
Numéro du cristal	$\frac{\rho_{\text{tétraiod. R}}}{\rho_{\text{odb. b}}}$	$\frac{\rho_{\text{tétraiod. S}}}{\rho_{\text{odb. b.}}}$	$\frac{\rho_{\text{tétraiod. T}}}{\rho_{\text{odb. b}}}$
1	0,6718	0,8501	0,1734
2	0,6862	0,8482	0,1849
3	———	0,8480	0,1736
4	0,6715	0,8497	0,1625
5	———	0,8490	0,1816
6	0,6781	———	0,1638
7	0,6912	———	0,1635
Moyenne	0,6798	0,8490	0,1719
Dispersion expérimentale. absolue	0,0071	0,0007	0,0074
Dispersion expérimentale. relative	1,05 °/₀	0,08 °/₀	4,30 °/₀
	$\chi_{SS} - \chi_{TT}$	$\chi_{TT} - \chi_{RR}$	$\chi_{RR} - \chi_{SS}$ | χ_{RS}
	- 13,1719	16,4503	- 3,2784 | - 0,2940

La relation $-\frac{\rho_R}{\rho_{réf}} + \frac{\rho_S}{\rho_{réf}} + \frac{\rho_T}{\rho_{réf}} \cos 2\varphi_{T_0} = 0$ est vérifiée pour un angle φ_{T_0} dont la valeur - 84° 55' concorde avec celle de sa mesure à 30' près indiquée dans le Tableau 32. On peut remarquer la convergence exceptionnelle des chiffres dans le cas de la suspension suivant l'axe OS.

C) CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE L'ELLIPSOIDE DE SUSCEPTIBILITE DU CRISTAL

Toutes ces valeurs, rapportées à la masse d'une molécule, sont données avec leur précision dans le Tableau 33.

Tableau 33

Inconnue	$\chi_{XX}-\chi_{YY}$	$\chi_{ZZ}-\chi_{YY}$	$\chi_{ZZ}-\chi_{XX}$	Ψ	$\overline{\chi}$	χ_{XX}	χ_{YY}	χ_{ZZ}
Valeur	3,3308	16,4765	13,1457	- 84° 55'	- 158,0	- 161,3	- 164,6	- 148,1
Précision	0,0074	0,0076	0,0076		0,8	0,8	0,8	0,8

Par suite du choix du référentiel ORST, l'angle Ψ est égal à φ_{T_0} (voir fig. 12).

D) DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Détermination des éléments anisotropes de la molécule. Choix de ses axes principaux. En l'absence d'interaction, les éléments anisotropes de la molécule sont les 4 groupements dits « liaisons C - I », décrits dans le chapitre IV et la double liaison C = C.

Les atomes de carbone se trouvent vraisemblablement dans le plan de symétrie de la molécule défini par les centres des 4 atomes d'iode, par conséquent l'axe principal moléculaire ON est normal à ce plan et parallèle à l'axe principal $x_{C=C}$ de la double liaison.

D'autre part le quadrilatère dont les 4 atomes d'iode occupent les sommets est, aux erreurs d'expérience près, un carré de côté égal à 3,64 A°, la double liaison C = C peut être dirigée suivant l'une ou l'autre de ses lignes médianes, axes de symétrie pour les quatre « liaisons C - I », (L'orthogonalité de ces 2 directions est respectée si on les assimile aux bissectrices de l'angle compris entre les diagonales du quadrilatère). Ces axes de symétrie, communs à la double liaison C = C et à l'ensemble des 4 « liaisons C - I » sont les axes principaux OL et OM de la molécule.

Sans préjuger davantage de la position de la double liaison dans la molécule A, on peut appeler OL la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{I_2\ O_A\ I_{13}}$ et OM sa bissectrice extérieure (Fig. 21).

Deux éventualités se présentent alors pour la molécule B : son axe OL peut être dirigé suivant la bissectrice extérieure B_e ou intérieure B_i de l'angle $\widehat{I_{11}\ O_B\ I_4}$.

Les cosinus directeurs des axes des trièdres O_A L M N et O_B B_i B_e N, dans le système d'axes ORST, sont donnés dans le Tableau 34.

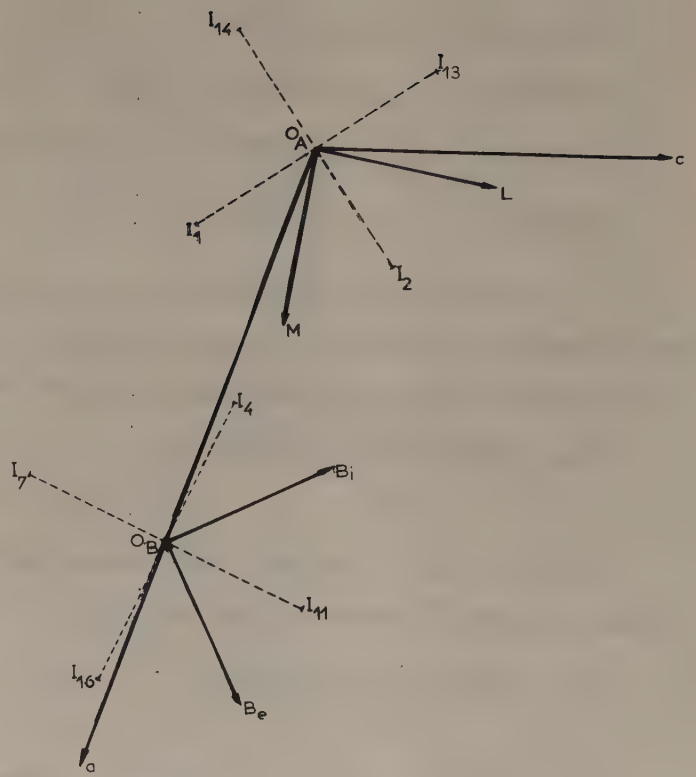


FIG. 21

Tableau 34

		Molécule A			Molécule B		
		L	M	N	B_i (-M ou L)	B_e (L ou M)	N
O R	c	0,87890	-0,21709	-0,42474	-0,86196	0,23485	0,44930
O S	a'	0,27267	0,95926	0,07393	0,26602	0,96394	0,00650
O T	b	0,39139	-0,18079	0,90229	0,43157	-0,12513	0,89335

2) Mise en équation de ces diverses données. La composition des tenseurs principaux moléculaires suivant les axes du référentiel ORST conduit aux deux systèmes I possibles :

a) B_e = axe OL de la molécule B.

$$I \begin{cases} 0{,}41735\ (K_L - K_N) + 0{,}38601\ (K_M - K_N) = -13{,}1719 \\ 0{,}32939\ (K_L - K_N) + 0{,}28558\ (K_M - K_N) = -16{,}4503 \\ 0{,}23301\ (K_L - K_N) - 0{,}21877\ (K_M - K_N) = -0{,}2940 = \chi_{RS} \end{cases}$$

b) $\underline{B_i}$ = axe OL de la molécule B.

$$\begin{cases} -0{,}09716\,(K_L - K_N) + 0{,}90052\,(K_M - K_N) = -13{,}1719 \\ 0{,}58800\,(K_L - K_N) + 0{,}02697\,(K_M - K_N) = -16{,}4503 \\ 0{,}00517\,(K_L - K_N) + 0{,}00906\,(K_M - K_N) = -0{,}2940 = \chi_{RS} \end{cases}$$

3) Résolution et discussion de ces systèmes. On peut tirer $(K_L - K_N)$ et $(K_M - K_N)$ des 2 premières équations et comparer la valeur de χ_{RS} calculée avec le premier membre de la troisième à la valeur - 0,294 mesurée (second membre). On trouve :

a) $\underline{B_e}$ = axe OL de la molécule B.

$K_L - K_N = -325{,}102$ $\qquad$ $K_M - K_N = 317{,}375$ $\qquad$ $\chi_{RS} = -145{,}186$

L'importance de la différence entre cette valeur de χ_{RS} et le chiffre - 0,294 donné par la mesure, permet d'écarter sans ambiguïté cette éventualité.

b) $\underline{B_i}$ = axe OL de la molécule B.

$K_L - K_N = -27{,}171$ $\qquad$ $K_M - K_N = -17{,}559$ $\qquad$ $\chi_{RS} = -0{,}299$

L'écart 0,005 entre les 2 valeurs de χ_{RS} correspond, en supposant exacte l'estimation de $\chi_{XX} - \chi_{YY'}$, à une erreur de 5' sur l'angle φ_{T_e}.

Cette distribution des axes principaux des molécules A et B s'accorde donc avec les données magnétiques. On peut calculer toutes les caractéristiques principales de la molécule, ces constantes sont réunies dans le Tableau 35.

Tableau 35

Inconnue	$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	$K_L - K_M$	K_L	K_M	K_N
Valeur	- 27,171	- 17,559	- 9,612	- 170,261	- 160,649	- 143,090

Il reste à essayer de préciser dans la suite de la discussion, la position de la double liaison C=C par rapport aux axes OL et OM (Fig. 22).

Le système d'équations reliant les susceptibilités principales de la molécule à celles de ses éléments anisotropes prend la forme simple :

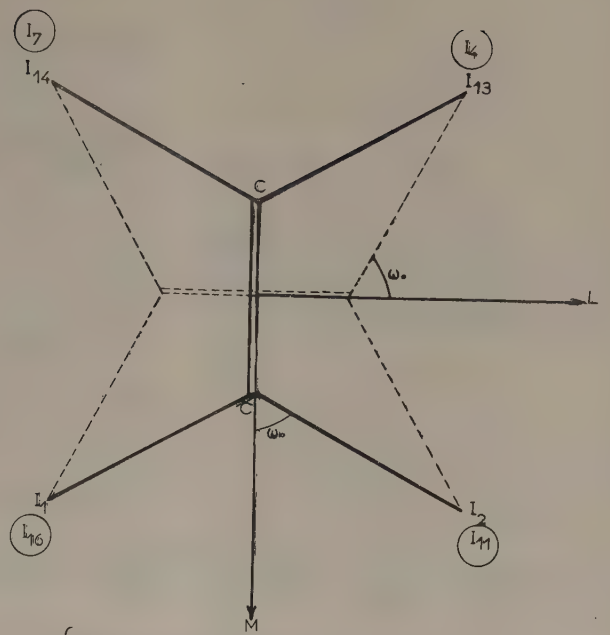


FIG. 22

$$\text{II}\begin{cases}(K_L - K_N) + (K_M - K_N) = -44{,}730 = \left[(K_x - K_z) + (K_y - K_z)\right]_{C=C} + 4\,(K_y - K_z)_{C\text{-}I} \\ K_L - K_M = -9{,}612 = \pm\left[(K_x - K_y)_{C=C} + 4\,(K_x - K_z)_{C\text{-}I}\cos 2\,\omega\right]\end{cases}$$

Le signe + correspond à une double liaison C=C parallèle à OL, le signe - à C=C parallèle à OM.

ω est l'angle inconnu formé par l'axe principal de révolution du groupement « liaison C-I » avec l'axe principal $x_{C=C}$ de la double liaison.

La seconde inconnue est l'anisotropie $(K_x - K_z)_{C\text{-}I}$ de ce groupement.

En utilisant les constantes magnétiques de la double liaison qui figurent dans le Tableau 30, on calcule, dans les mêmes conditions, trois séries de valeurs pour ω et $(K_x - K_z)_{C\text{-}I}$:

Tableau 36

Couple	$(K_x - K_z)_{C-I}$	ω	
		Double liaison C = C parallèle à	
		O L	O M
(31) (34)	- 14,938	39°	48° 16'
(32) (34)	- 15,778	40° 40'	49° 26'
(31) (35)	- 15,862	40° 3'	48° 46'

Ces 3 groupes de résultats sont sensiblement équivalents.

La valeur ω_0 de l'angle $\widehat{I - C=C}$ qui correspondrait à une double liaison C=C de longueur égale à 1,34 A° serait de 57° 45'.

On peut conclure, avec une forte présomption, que la direction de la double liaison C=C est celle pour laquelle l'angle ω est le plus voisin de cette valeur, c'est-à-dire OM, bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{I_1\ O_A\ I_2}$ pour la molécule A, de l'angle $\widehat{I_{16}\ O_B\ I_{11}}$ pour la molécule B (Fig. 22).

L'angle ω, de l'ordre de 49°, ainsi calculé indique seulement la direction de l'axe principal x_{C-I} autour duquel le groupement C-I aurait une symétrie de révolution et ceci n'est qu'une approximation. En effet, chaque atome d'iode est soumis dans la molécule à l'influence de 2 très proches voisins puisque les distances intramoléculaires I... I n'excèdent pas 3,64 A° et l'on trouve en outre plusieurs distances I...I intermoléculaires inférieures à 4 A° (3,80 - 3,86 - 3,92).

La valeur de $(K_x - K_z)_{C\ tri-I}$ voisine de - 15, à laquelle conduit cette approximation est de même signe et du même ordre de grandeur que celle qui découle de l'étude de la liaison $C_{tétra}$ - I dans l'iodoforme.

CONCLUSION

Nous avons mesuré les anisotropies magnétiques de huit composés et nous avons donné une interprétation des résultats qui met particulièrement en évidence une anisotropie des liaisons simples ou multiples localisées. Ces anisotropies n'avaient jusqu'alors été évaluées qu'à partir de considérations entièrement théoriques.

Notre interprétation est basée sur :

1°) une connaissance complète des données cristallographiques relatives à la molécule étudiée. Ces données sont souvent imparfaites et leur imprécision a rendu les déductions parfois difficiles.

2°) un découpage de la molécule en divers éléments dont l'anisotropie est invariante d'une molécule à l'autre. Ce découpage permet d'obtenir un nombre d'équations suffisant pour déterminer leur anisotropie.

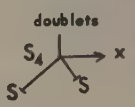
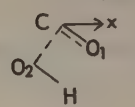
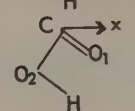
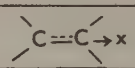
3°) des hypothèses particulières à chaque corps et qui sont relatives à la distribution électronique dans la molécule et à la position des liaisons dans lesquelles entre un atome d'hydrogène.

Ces considérations se traduisent par une méthode de calcul qui permet la détermination des paramètres inconnus. Elle présente en particulier un avantage : lorsque les composantes du tenseur moléculaire ne sont pas mesurables, on peut, sans faire appel à d'autres hypothèses, les calculer à partir des tenseurs élémentaires et déterminer sans ambiguïté les anisotropies et la position des axes principaux moléculaires.

L'emploi de nos hypothèses dans le cas de l'iode ne permet pas de rendre compte de toutes les données expérimentales d'une manière parfaitement cohérente. Ce défaut peut, pensons-nous, découler de l'existence d'actions intermoléculaires. Il s'agit d'une perturbation faible qui peut être mise en évidence dans le cas de la molécule d'iode parce qu'elle contient deux atomes seulement et que la perturbation des plus proches voisins est nettement plus grande que celle des suivants. Cette interaction cependant est suffisamment faible pour que la négliger dans des molécules plus compliquées reste raisonnable.

Par ailleurs nos résultats nous ont parfois permis de compléter les données cristallographiques : soit en précisant la symétrie de la molécule (cas du soufre et de l'hexachloroéthane), soit en déterminant la position inconnue des atomes de carbone (cas du tétraiodoéthylène).

Le tableau ci-après présente l'ensemble des déterminations que nous avons faites.

Elément ou groupement anisotrope		$K_x - K_z$	$K_y - K_z$	K_x	K_y	K_z
Liaison	I—I→x	20,170				
Interaction.	I---I→x	- 0,490				
Liaison	S—S→x	> 11,88				
Groupement relatif à l'atome S_4		7,87	4,01	-11,77	-15,63	- 19,64
Liaison	C—C→x	2,83				
Liaison	C—H→x	1,57				
Liaison	C—O→x	9,30				
Groupement COH		- 9,31	- 1,95			
Groupement CO_2H ac. succin.		5,21	2,12			
Groupement CO_2H ac. adip.		5,88	1,45			
Liaison	$C_{tétra}$—I→x	-31,5 (⩽-22,7)				
Liaison	C—Cl→x	- 7,35				
Liaison	 C=C→x	8,92	6,10			
Liaison	C_{tri}—I→x	-15				
Molécule		$K_L - K_N$	$K_M - K_N$	K_L	K_M	K_N
Iode I_2		19,152	- 0,941	- 70,1	- 90,2	- 89,3
Soufre S_8		- 9,358	5,092	-133,4	-118,9	-124,0
Acide succinique $CO_2H-(CH_2)_2-CO_2H$		12,562	8,139	- 52,70	- 57,12	- 65,26
Acide adipique $CO_2H-(CH_2)_4-CO_2H$		17,414	8,351	- 72,58	- 81,65	- 90,00
Iodoforme CHI_3		-33,029	-33,029	-128,98	-128,98	- 93,94
Hexachloroéthane C_2Cl_6		16,483	0,558	-101,00	-116,92	-117,48
Acide maléique $CO_2H-CH=CH-CO_2H$		18,246	20,254	- 42,39	- 40,38	- 60,63
Tétraiodoéthylène $Cl_2=Cl_2$		-27,171	- 17,559	-170,26	-160,65	-143,09

Toutes ces susceptibilités sont exprimées en uémcgs au facteur 10^{-6} près ou en unités du système de Giorgi rationalisé (m^3) au facteur $4\pi \cdot 10^{-12}$ près.

BIBLIOGRAPHIE

(23) B.E. WARREN et J.T. BURWELL, *J. Chem. Phys.* (1935) **3**, 6-8

(24) U. VENTRIGLIA, *Période. Miner.* (1951) **20**, 237 - 255.

(25) S.C. ABRAHAMS, *Acta Cryst.* (1955) **8**, 661 - 71

(26) GROTH « *Chemische Krystallographie* » *Engelmann Leipzig* (1906) vol. **1**, 26.

(27) K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA et S. BANERJEE, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* (1933) A **231**, 235.

(28) P. NILAKANTAN, *Proc. Indian Acad.Sci.* (1936) **4A**, 419 - 22.

(29) H. FRANCOIS *Thèse* Paris.

(30) H.J. VERWEEL et C.H. MAC GILLAVRY *Nature* (1938) **142**, 161 ; *Z.Krist.* (1940) **102**, 60.

(31) J.D. MORRISON et J.M. ROBERTSON *J. Chem. Soc.* (1949) 980.

(32) J.S. BROADLEY, D.W.J. CRUICKSHANK, J.D. MORRISON, J.M. ROBERTSON *F.R.S.* et H.M.M. SHEARER, *Proc. Roy. Soc. (London)* (1959) A **251**, 441.

(33) C.H. MAC GILLAVRY, *Rec. Trav. Chim.* (1941) **60**, 605.

(34) J.D. MORRISON et J.M. ROBERTSON *J. Chem. Soc.* (1949) 987.

(35) S. HIROKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan* (1950) **23**, 91.

(36) K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. (London)* (1939) A **171**, 541.

(37) P.T. NARASIMHAN et Max T. ROGERS, *J. Chem. Phys.* (1959) **31** n° 5, 1302.

(38) J. de VILLEPIN *C.R.* (1963) **256** Séance du 25 Mars.

(39) A.I. KITAIGORODSKII, T.L. KHOTSYANOVA et Y.T. STRUCKHOV *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* (1951) **78**, 1161, *Zhur. Fiz. Khim* (1953) **27**, 647.

(40) Y. SASADA et M. ATOJI *J.Chem.Phys.* (1953) **21**, 145 ; *J. Chem. Phys.* (1959) **30**, 1103.

(41) K. YARDLEY *Proc. Roy. Soc. (London)* (1928) A **118**, 449.

(42) M. SHAHAT, *Acta Cryst.* (1952) **5**, 763.

(43) K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. (London)* (1939) A **171**, 541.

(44) M.P. GUPTA *Proc. Phys. Soc. Lond.* (1954) **67**, 643.

(45) J.A. POPLE *J. Chem. Phys.* (1962) **37**, 53.

(46) T.L. KHOTSYANOVA, A.I. KITAIGORODSKII, Y.T. STRUCKHOV, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.* (1952) **85**, 785 ; *Zhur. Fiz. Quim.* (1953) **27**, 1330.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Vu et Approuvé :
Bordeaux, le 27 Mars 1963.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. BRUS

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 29 Mars 1963

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,

J. BABIN